

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-127370

(43)Date of publication of application : 25.05.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 03-311328

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1991

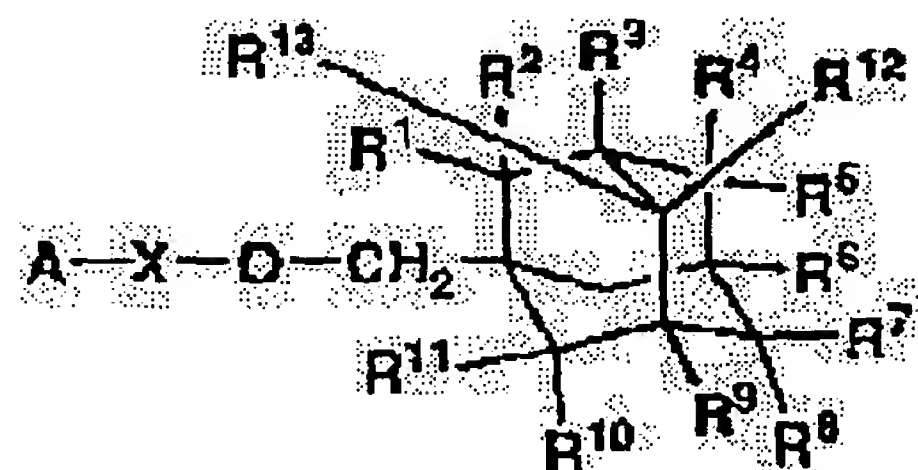
(72)Inventor : YAMANAKA TSUKASA
AOSO TOSHIKI
UENISHI KAZUYA
KONDO SHUNICHI
KOKUBO TADAYOSHI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive chemically sensitized photosensitive composition without the film being contracted by the baking after exposure and having a good profile and a high resolving power by incorporating an alkali-soluble resin, a photo-acid generating agent and a specified compd. into the composition.

CONSTITUTION: This composition contains an alkali-soluble resin, a photo-acid generating agent and a compd. shown by the formula. In the formula, R₁,...R₁₃ are hydrogen atom, alkyl, alkoxyl, acyl, acyloxy group, aryl, aryloxy group, aralkyl, aralkyloxy group, heterocyclic aryl, hydroxyl, carbonyl, halogen atom, nitro group or cyano group, X is -CO- or -SO₂-, and A is an aryl. This positive photosensitive composition is used in the production of a lithographic printing plate or a semiconductor such as IC and in the photo-application process, the film is hardly contracted by the baking after exposure, and a good profile and a high resolving power are obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-127370

(43)公開日 平成5年(1993)5月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
7/029				
7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				
	7352-4M		H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求	未請求 請求項の数1(全 29 頁)

(21)出願番号 特願平3-311328

(22)出願日 平成3年(1991)10月31日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 山中 司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

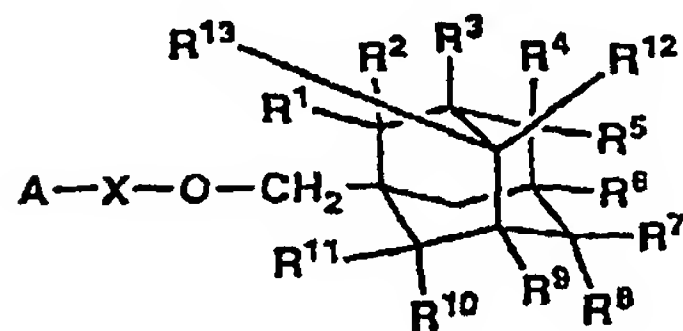
(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 露光後のベークによる膜収縮が少なく、良好なプロファイルと高解像力を有するポジ型の化学増幅系感光性組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感光性組成物が、アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び下記一般式 (a) で表される化合物とを含む。

【化1】



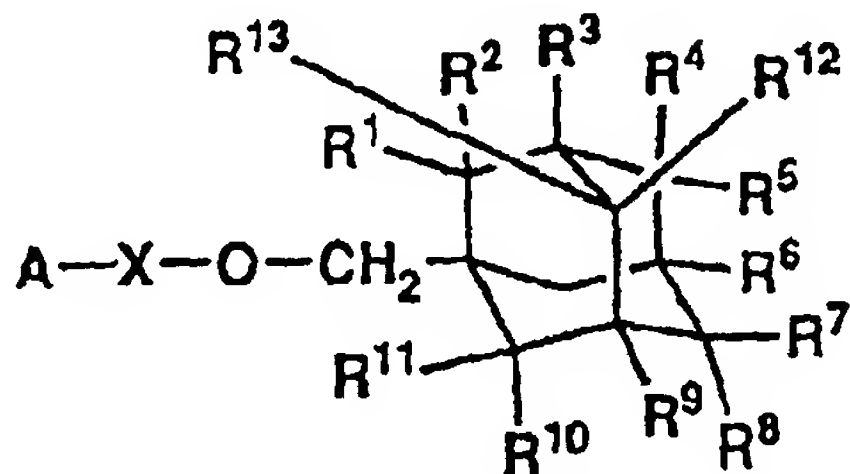
(a)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、光酸発生剤及び下記一般式(a)で表される化合物とを含むことを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



(a)

ここで、

R¹~R¹³: 同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、複素環アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、もしくはシアノ基、

X: -CO-もしくは-SO₂-、

A: アリール基、

を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトアプリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 2 19号、p 112~121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けると

2

カルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】 これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8μm~2μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。この必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパのついたパターンしか得られない。

【0004】 このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第410,201号、米国特許第873,914号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。ポジ型化学増幅系レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物(光酸発生剤)および溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応によりアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。

【0005】 化学増幅系レジストのプロセスには露光によって生成した酸を十分に拡散させるために露光後のベークが必須条件となっている。このとき、従来の化学増幅系レジスト(米国特許第410,201号、米国特許第873,914号、米国特許第4,101,323号等)では溶解阻止性が不十分であるために膜減りが大きくレジストプロファイルを著しく劣化させる。また、熱安定性も悪いために露光後のベークによりレジスト膜が収縮するという問題を有しており、いづれも実用レベルには到達していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、露光後のベークによる膜収縮が少なく、良好なプロファイルと高解像力を有するポジ型の化学増幅系感光性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

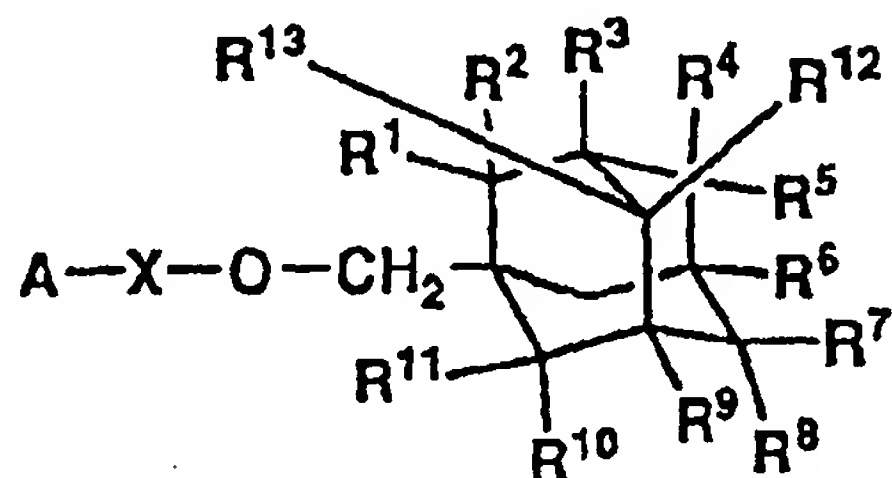
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的が、アルカリ可溶性樹脂、光酸

3

発生剤及び下記一般式 (a) で表される化合物とを含むことを特徴とするポジ型感光性組成物により達成されることを見いだした。

【0008】

【化2】



(a)

【0009】ここで、

$R^1 \sim R^{13}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、複素環アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、もしくはシアノ基、

X : $-CO-$ もしくは $-SO_2-$ 、

A : アリール基、

を表す。以下に、本発明を詳細に説明する。

【0010】 $R^1 \sim R^{13}$, X 及び A は上述した基を表す。 $R^1 \sim R^{13}$ に於いて好ましいものは、炭素数1~10個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基及びアシロキシ基、炭素数6~20個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基及びアラルキルオキシ基である。これらの置換基は更に、炭素数1~10個のアラルキル基、アルコキシ基、アシル基及びアシロキシ基、炭素数6~20個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基及びアラルキルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基及びハロゲン原子等で置換されていても良い。

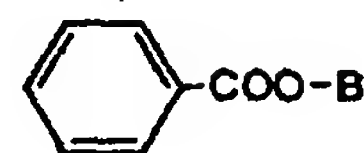
4

【0011】本発明の化合物 (a) の好ましい例を以下に示すが本発明の化合物 (a) がこれらに限定されるものではない。

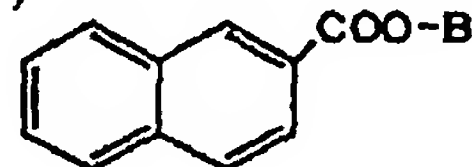
【0012】

【化3】

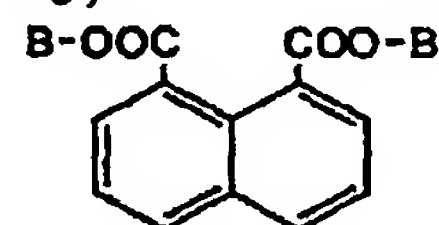
(a-1)



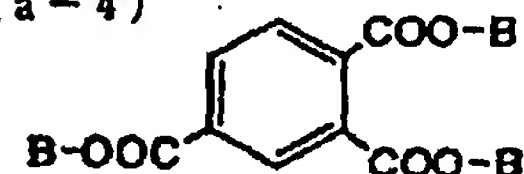
(a-2)



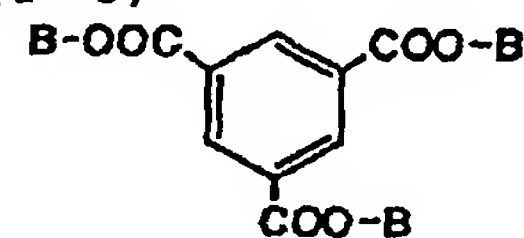
(a-3)



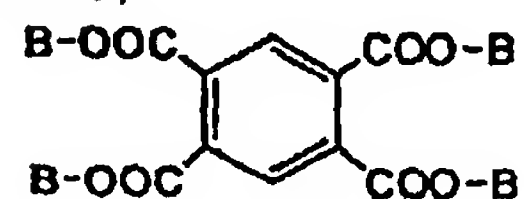
(a-4)



(a-5)



(a-6)



【0013】

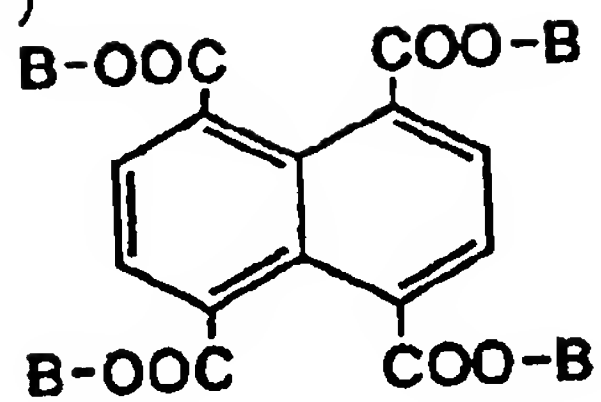
【化4】

(4)

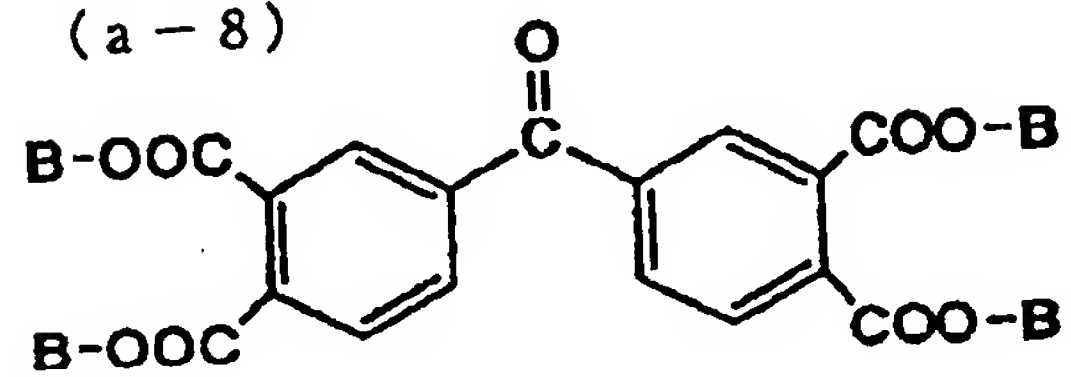
6

5

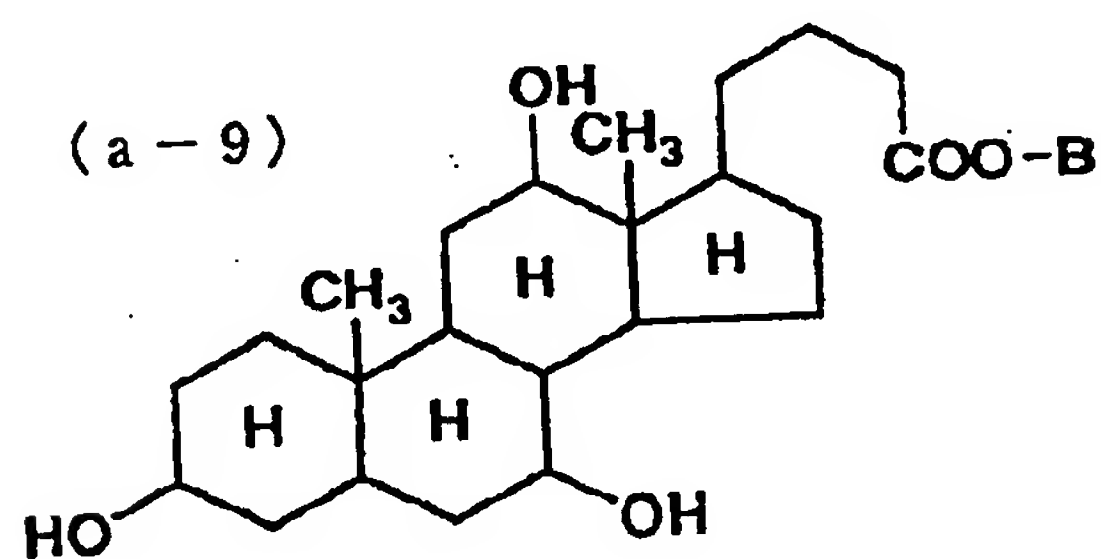
(a-7)



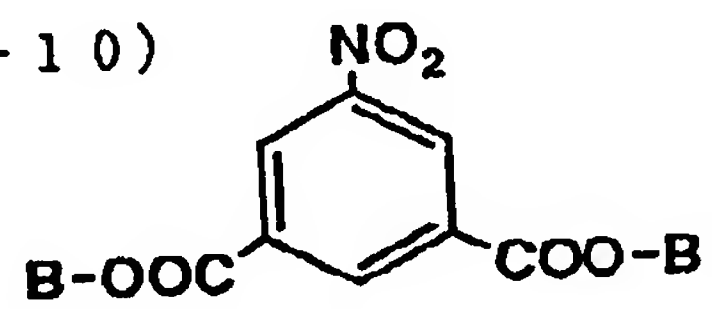
(a-8)



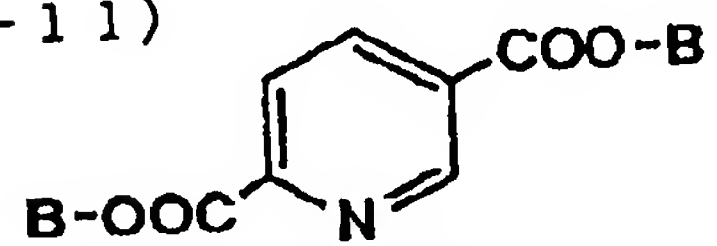
(a-9)



(a-10)



(a-11)

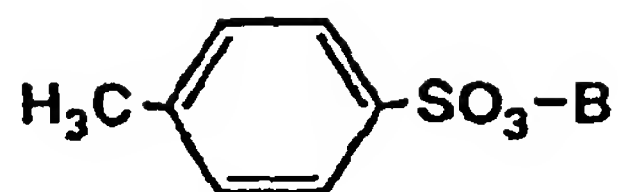


【化5】

【0014】

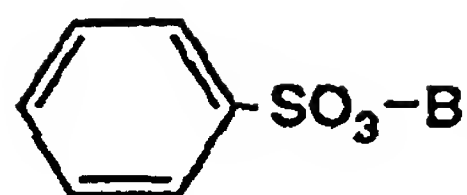
7

(a-12)

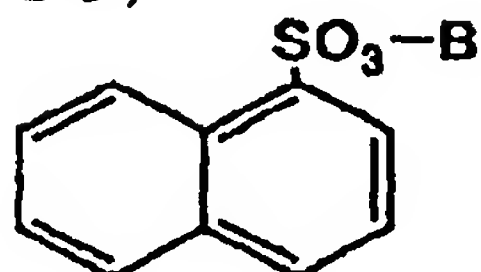


8

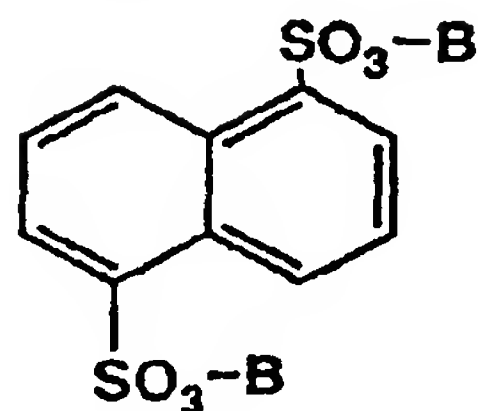
(a-15)



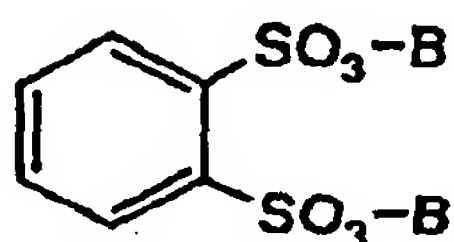
(a-13)



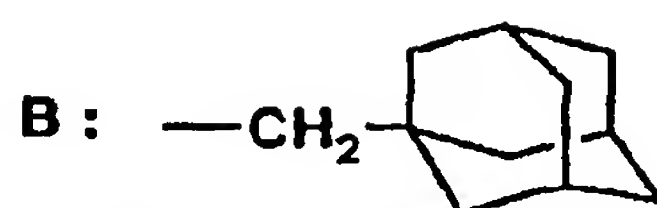
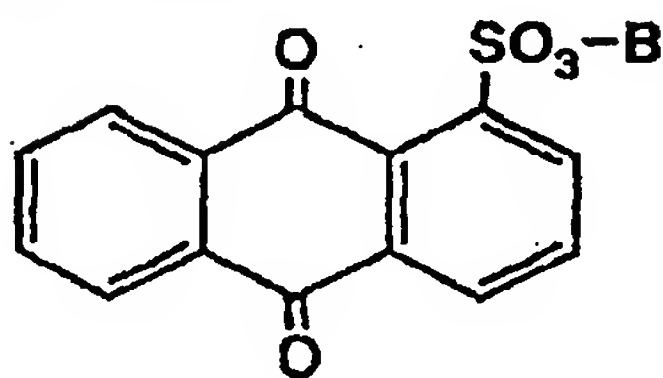
(a-16)



(a-14)



(a-17)



【0015】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0016】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチル

フェノール、o-エチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することが

40

50

できるが、これらに限定されるものではない。

【0017】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒドロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0018】本発明に於ける一般式(a)で表される化合物とアルカリ溶解性樹脂の使用比率は、アルカリ溶解性樹脂100重量部に対し、一般式(a)で表される化合物3~100重量部、好ましくは5~60重量部である。この使用比率が3重量部未満では、残膜率が著しく低下し、また100重量部を越えるとレジストの耐熱性及びドライエッチング耐性が低下する。

【0019】本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。たとえばS.I.Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T.S.Baletal, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker etal, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C.S.Wen etal, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.

hem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello etal, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J.V.Crivello etal, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R.Watt etal, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello etal, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello etal, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello etal, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello etal, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello etal, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen etal, *Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier etal, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill etal, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S.Hayase etal, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis etal, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu etal, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit etal, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton etal, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins etal, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein etal, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker etal, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman etal, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan etal, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins etal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S.Hayase etal, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis etal, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan etal, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の o -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA etal, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner etal, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs etal, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi etal, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515,

11

199,672号、同044,115,0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物をあげることができる。

【0020】またこれらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0021】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0022】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

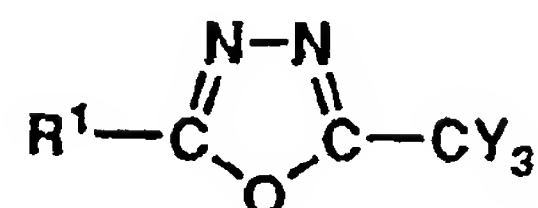
(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (I) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (II) で表

12

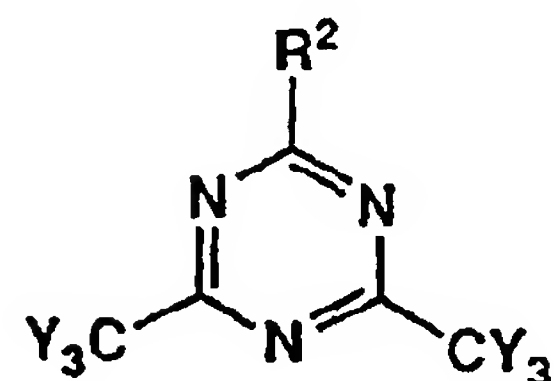
される S-トリアジン誘導体。

【0023】

【化6】



(I)

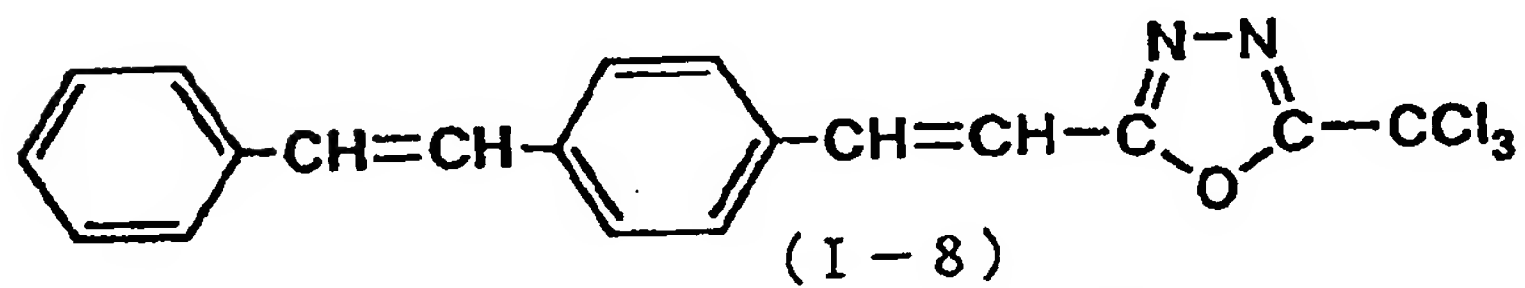
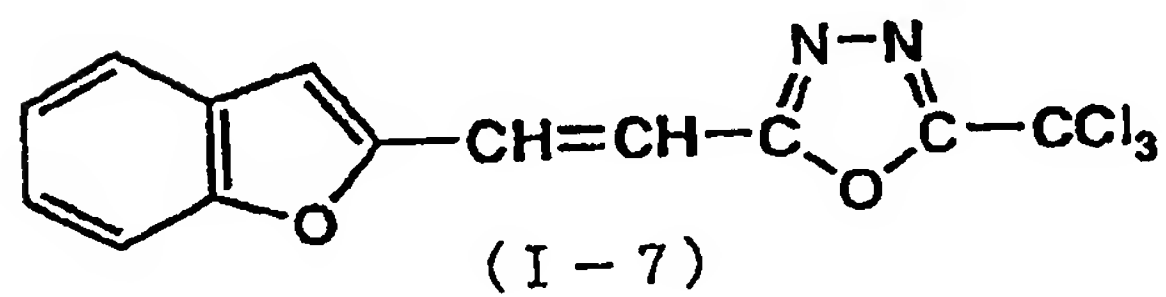
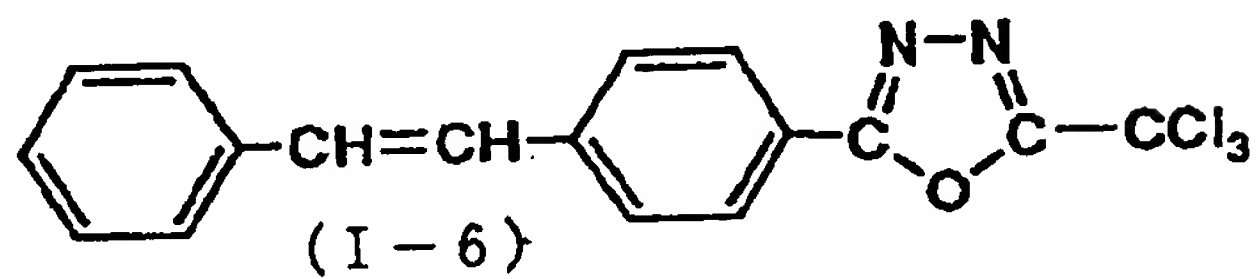
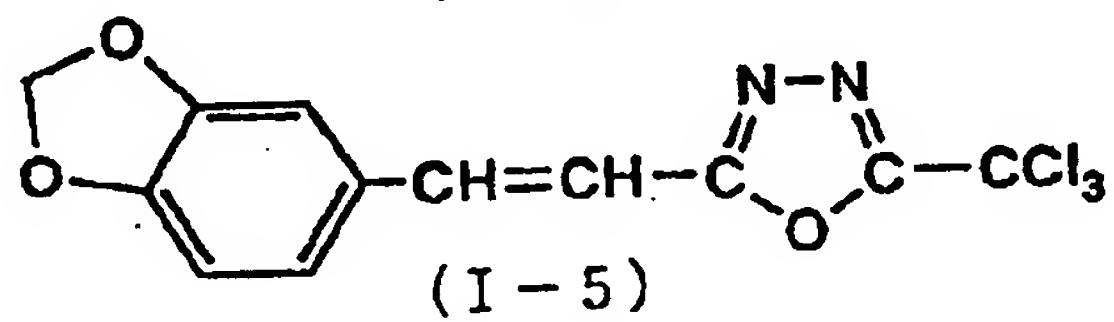
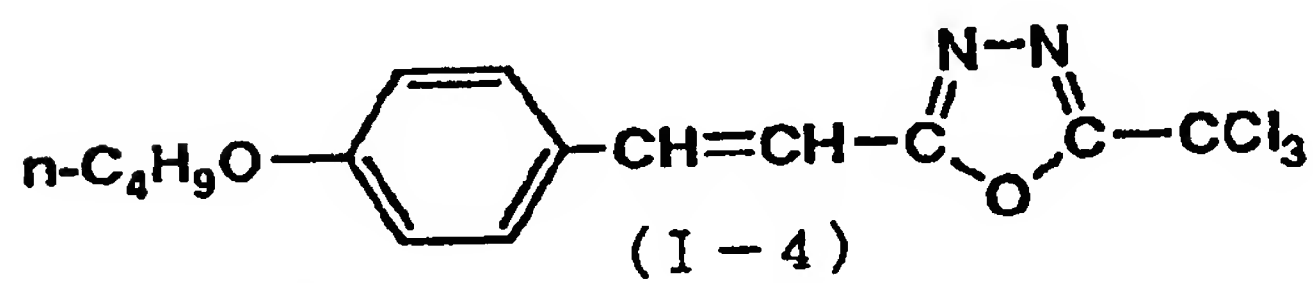
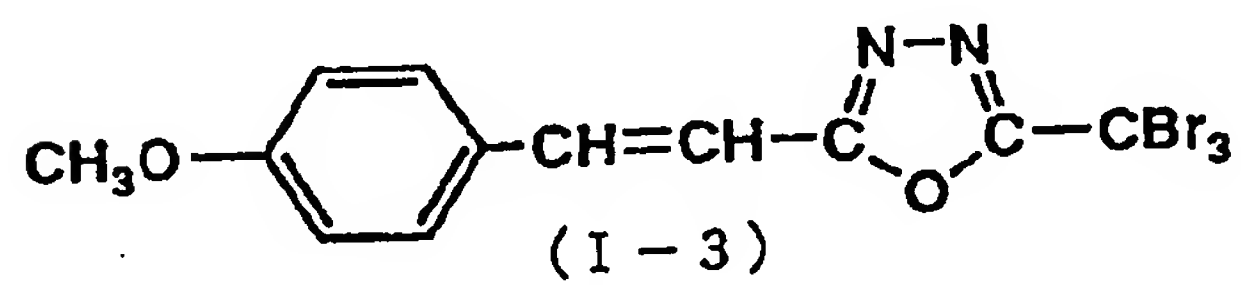
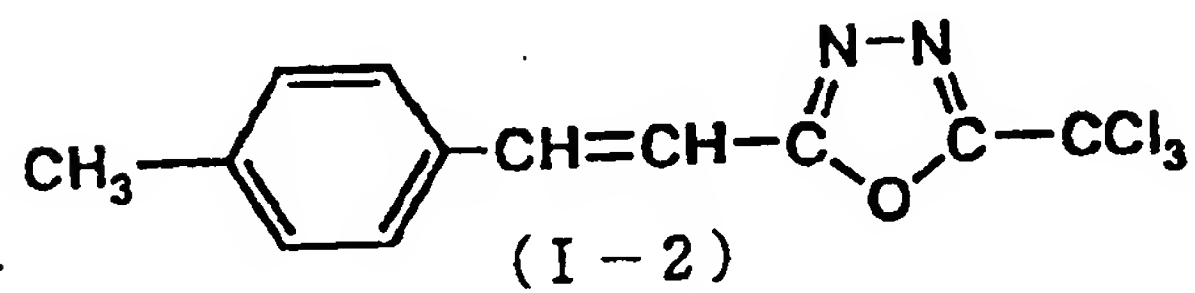
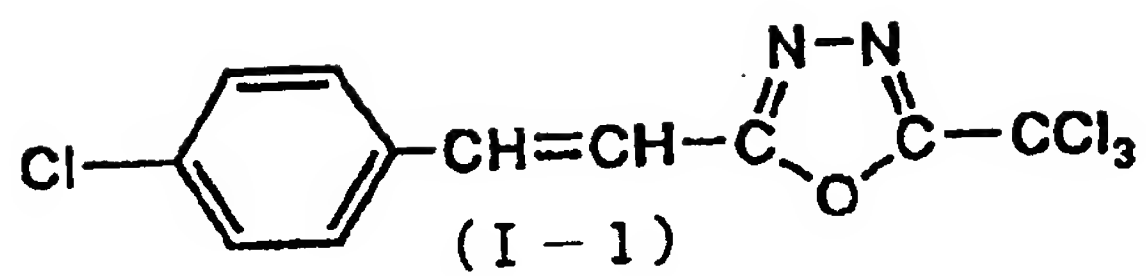


(II)

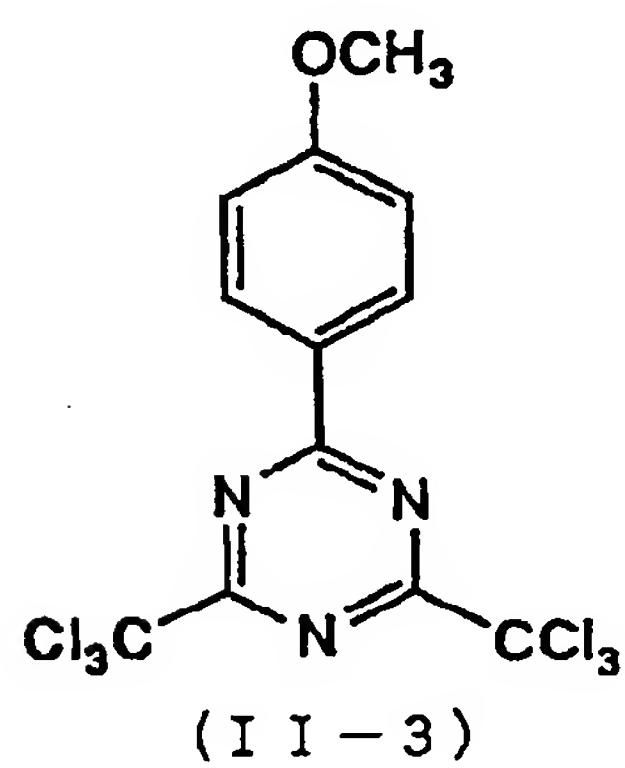
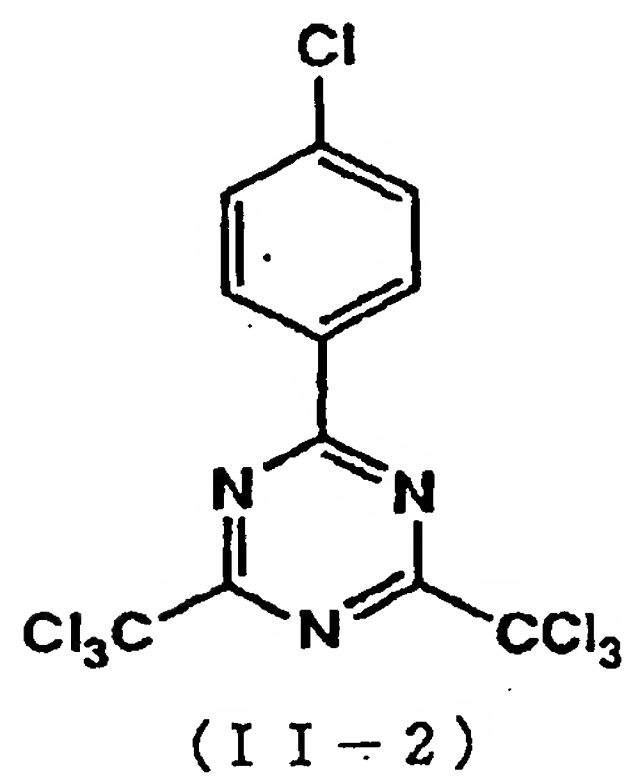
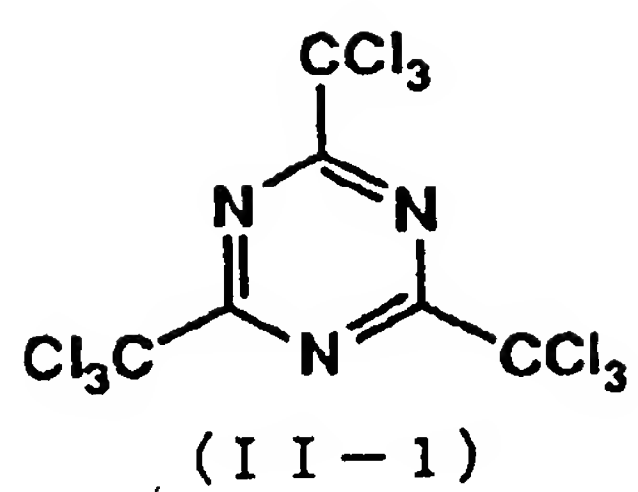
【0024】式中、R¹ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-CY₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

【0025】

【化7】

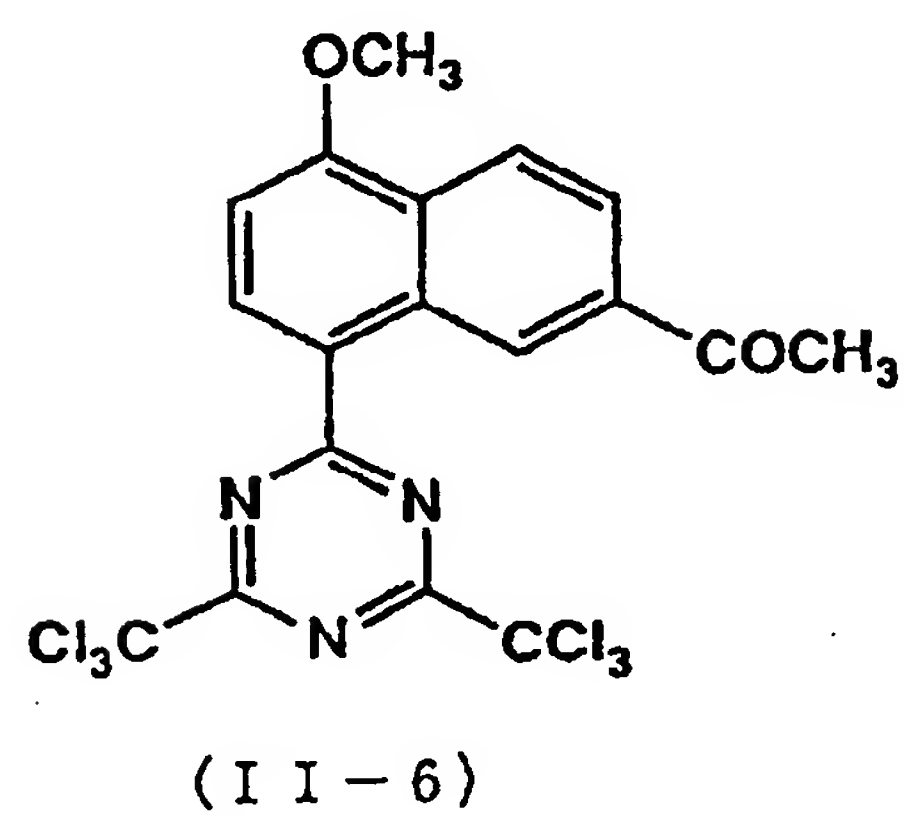
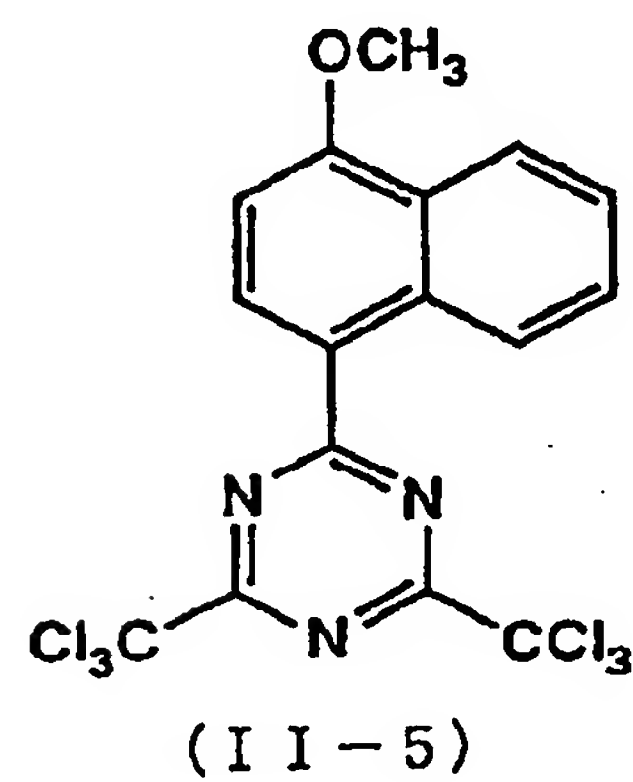
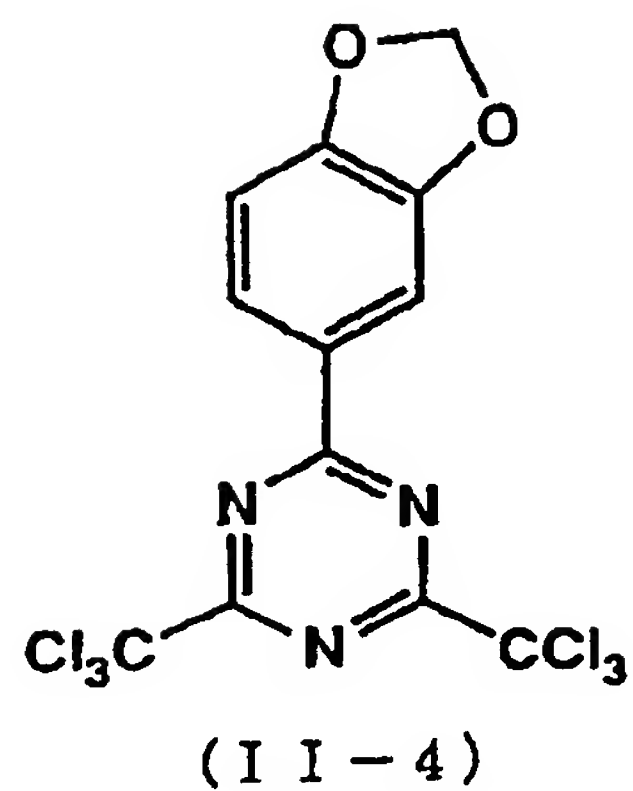


15



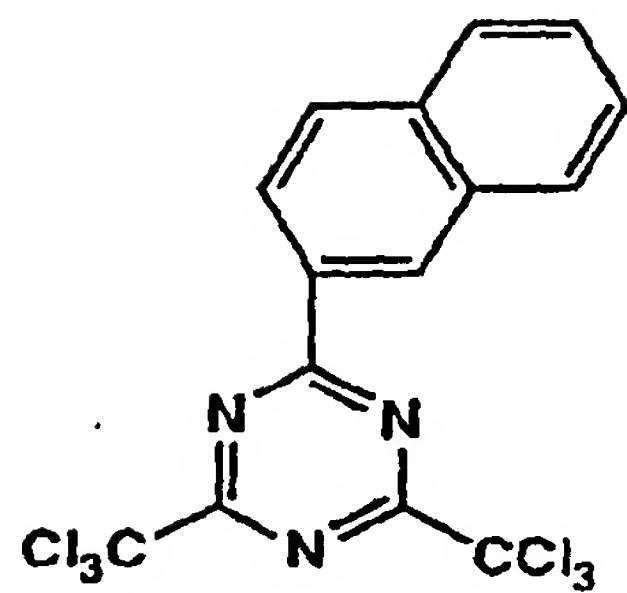
【0027】

16

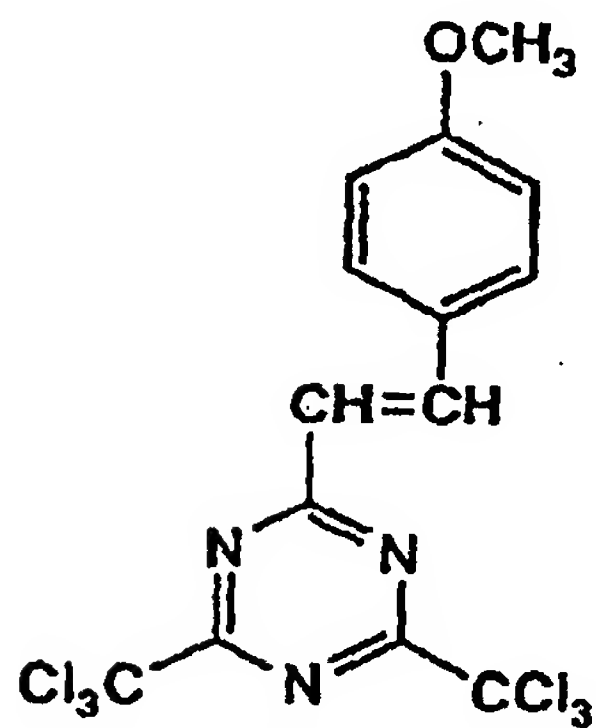


40 【化9】

17



(II-7)

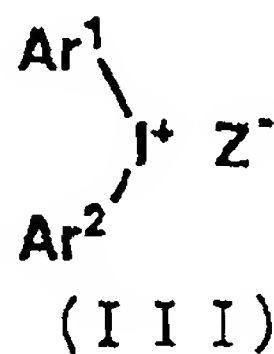


(II-8)

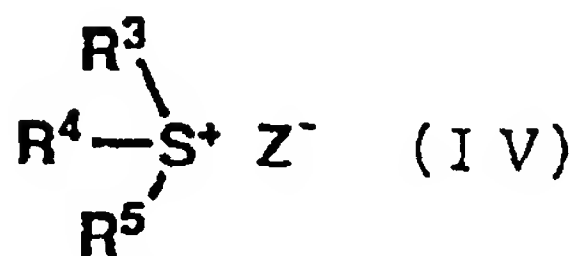
【0028】(2) 下記の一般式 (III) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (IV) で表されるスルホニウム塩。

【0029】

【化10】



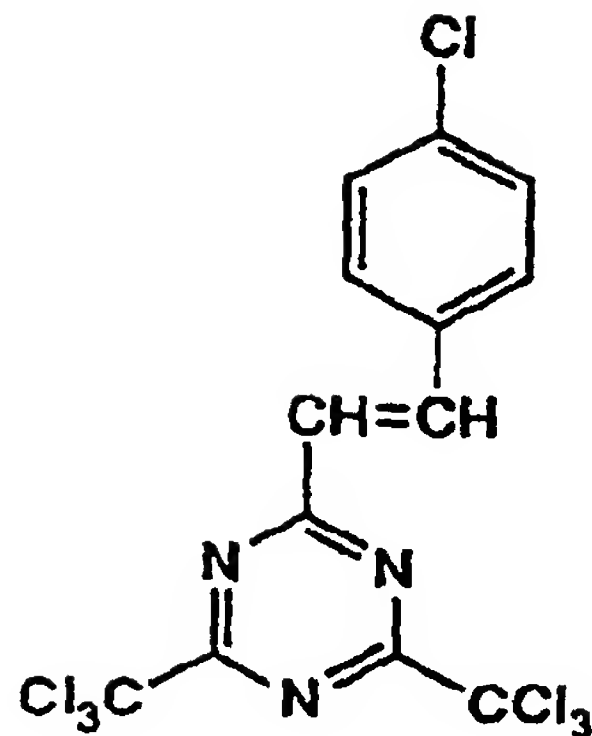
(III)



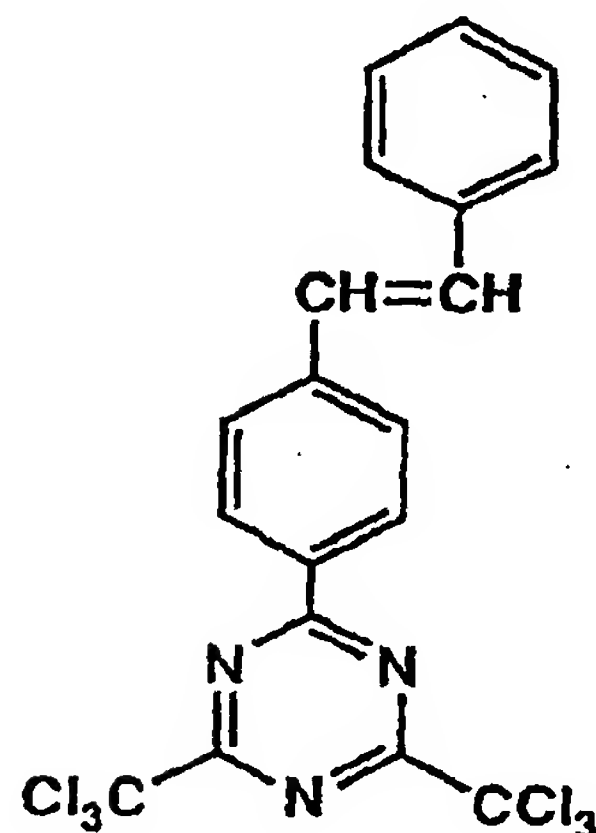
(IV)

【0030】ここで式 Ar¹、Ar² は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカ

18



(II-9)



(II-10)

30 プト基およびハロゲン原子が挙げられる。

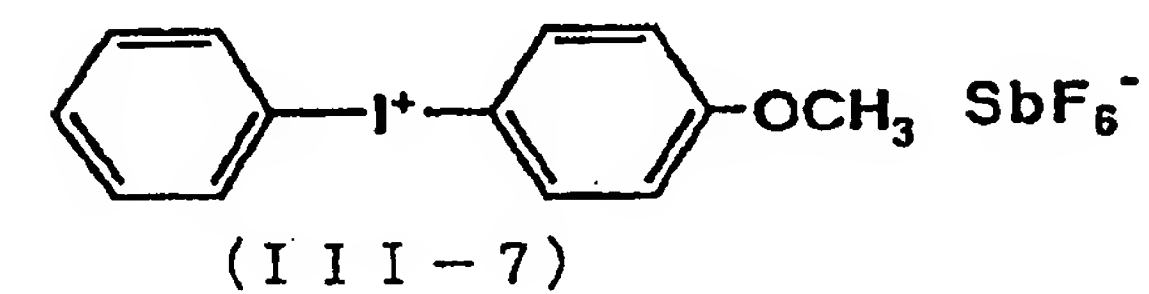
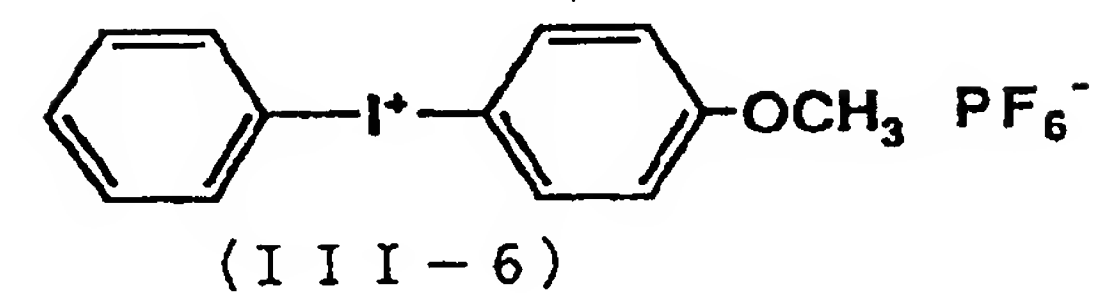
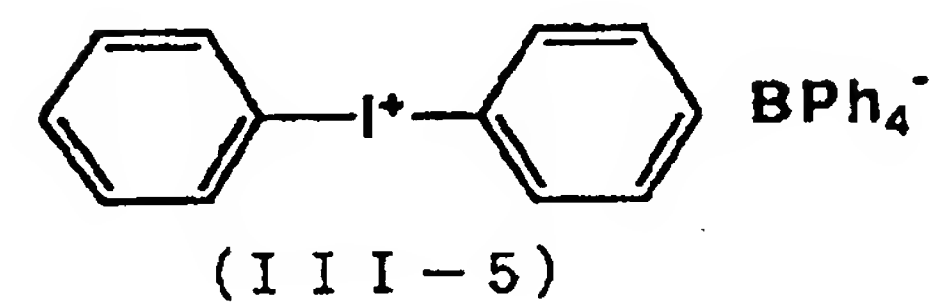
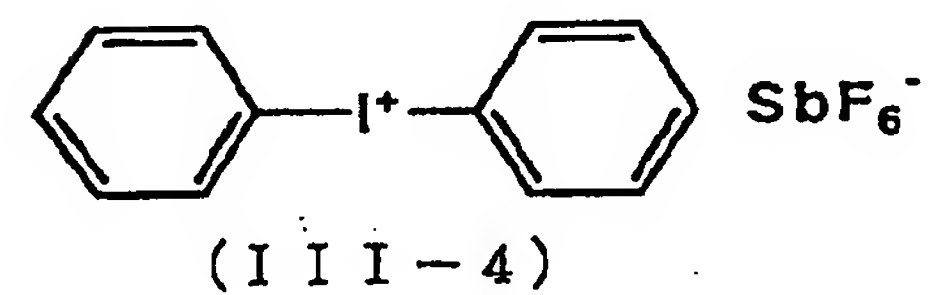
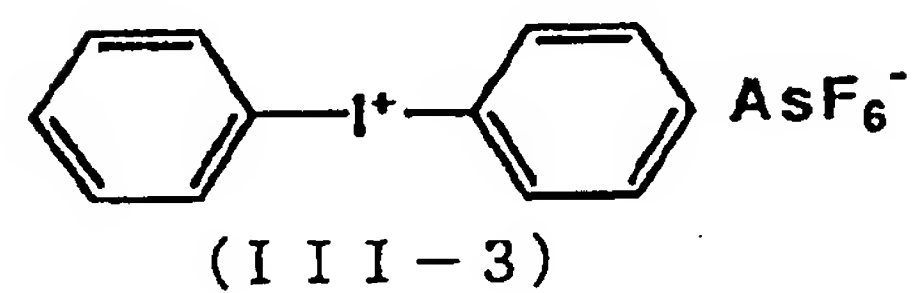
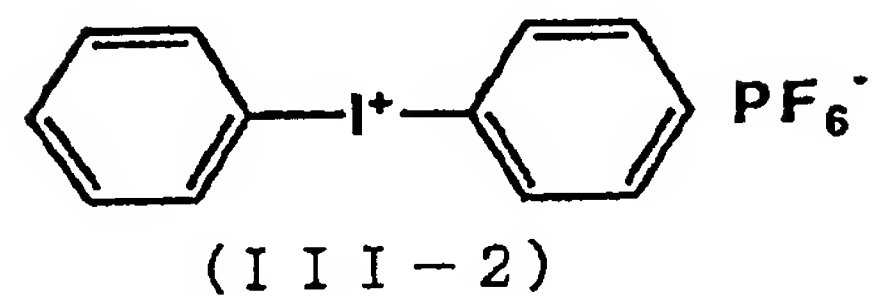
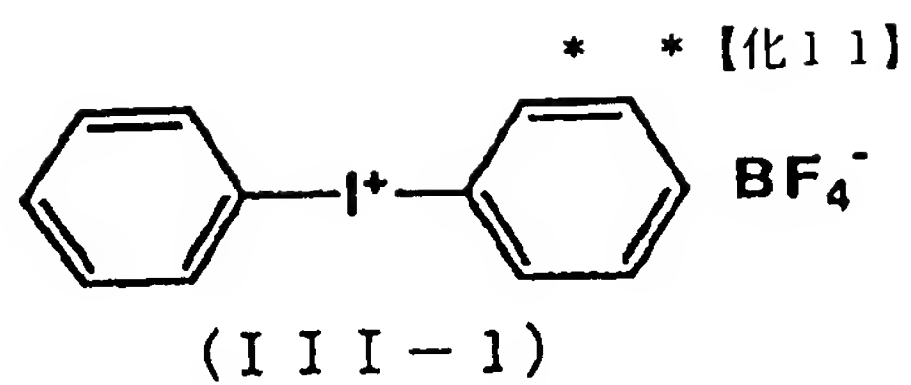
【0031】R³、R⁴、R⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

40 【0032】Z⁻ は対アニオンを示し、たとえばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BPh₄⁻、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

50 【0033】またR³、R⁴、R⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】

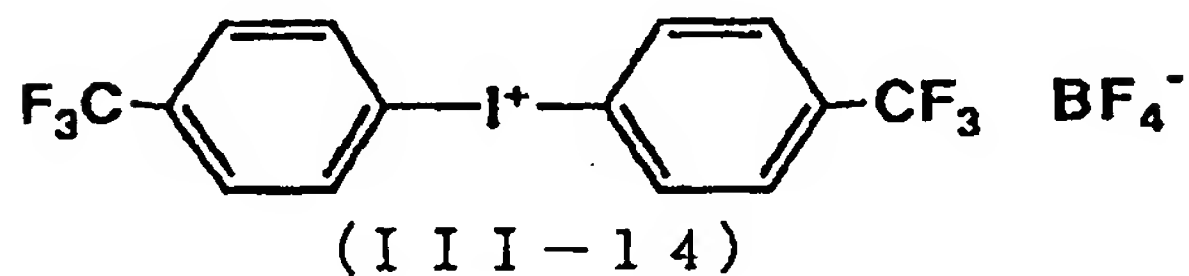
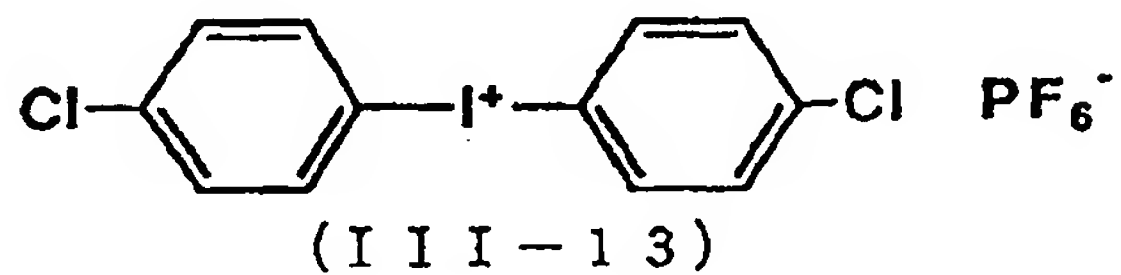
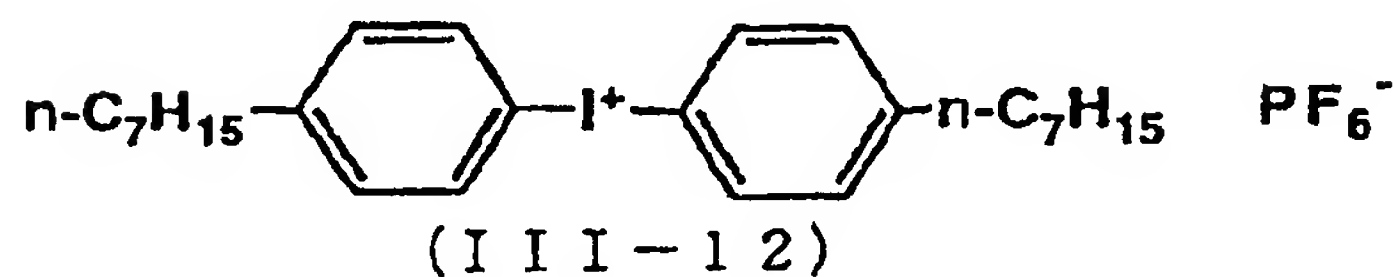
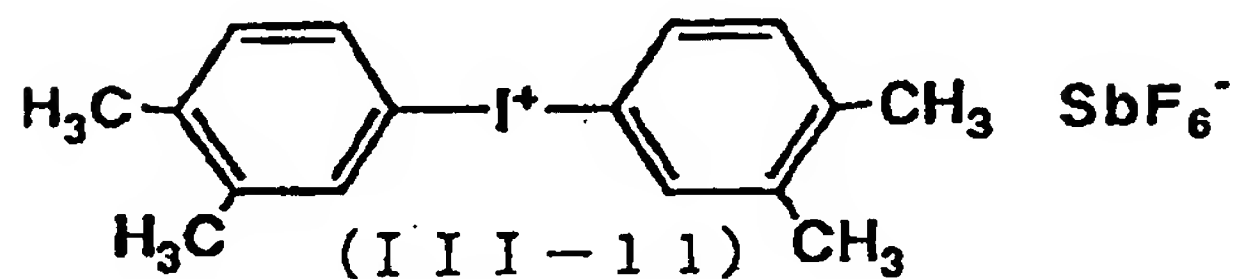
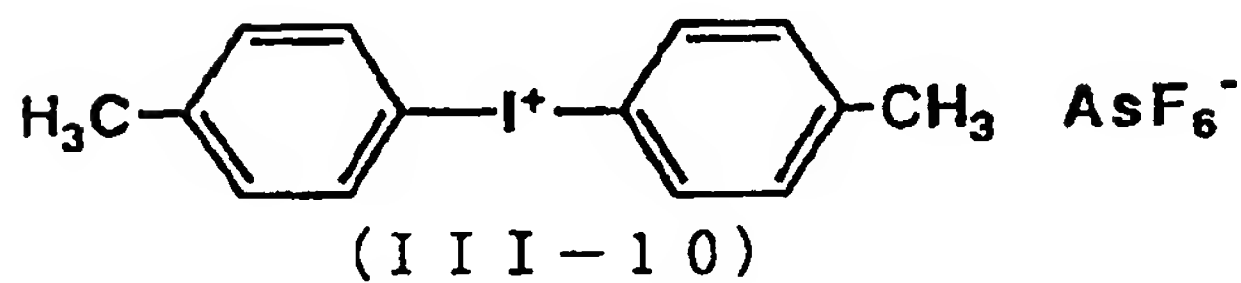
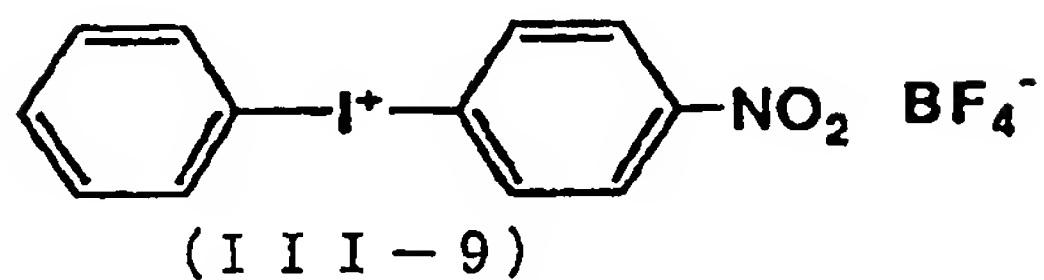
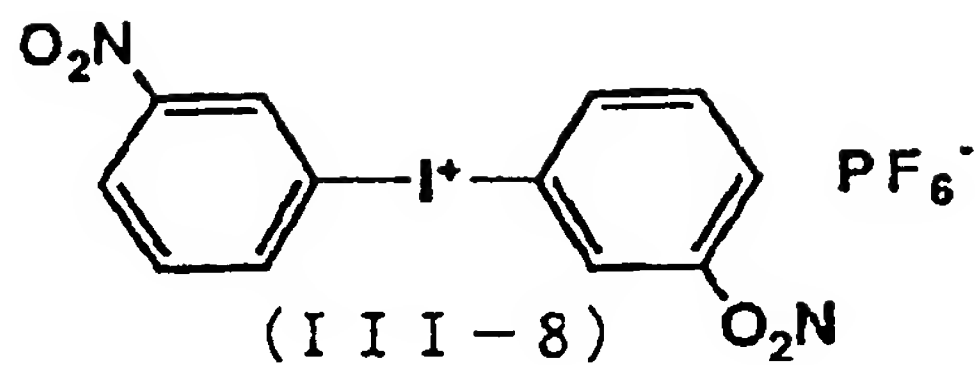
19

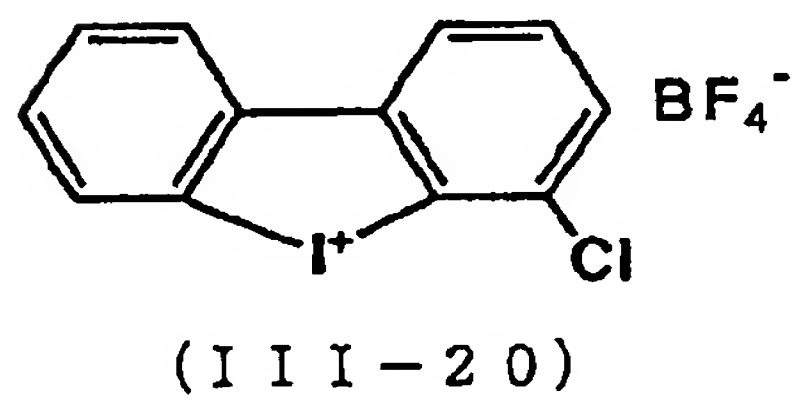
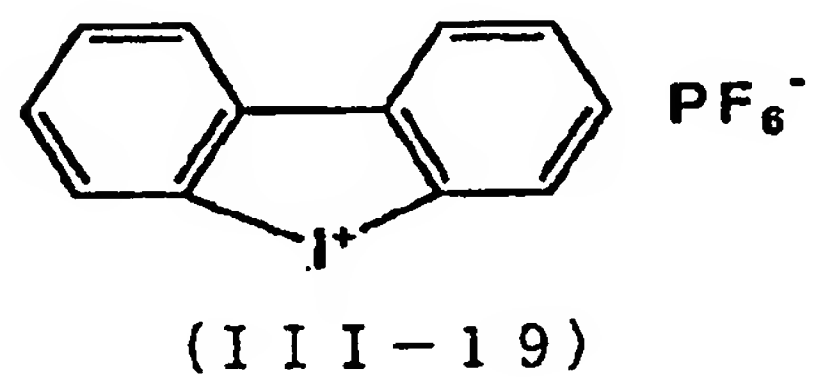
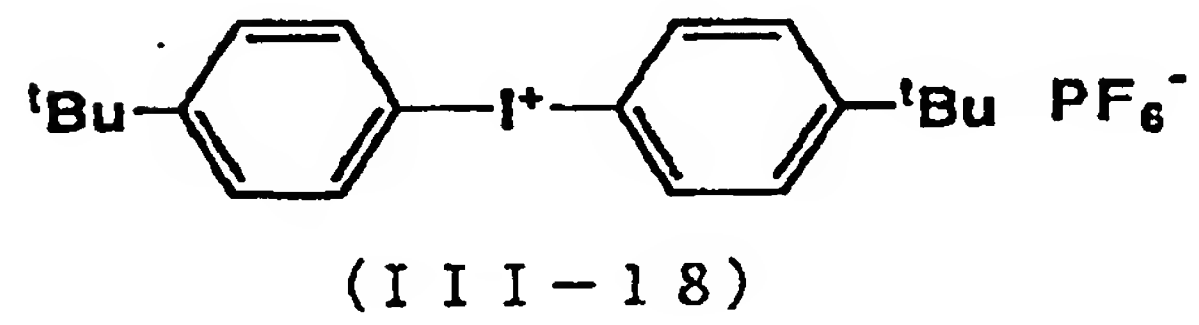
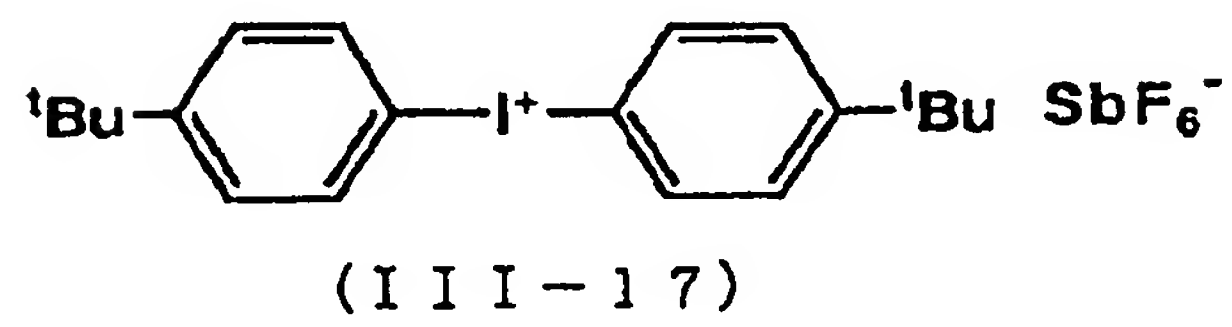
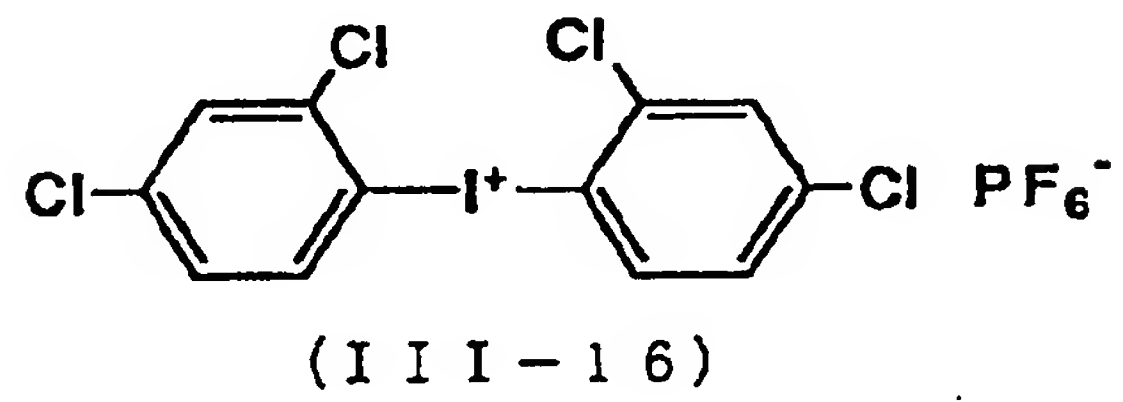
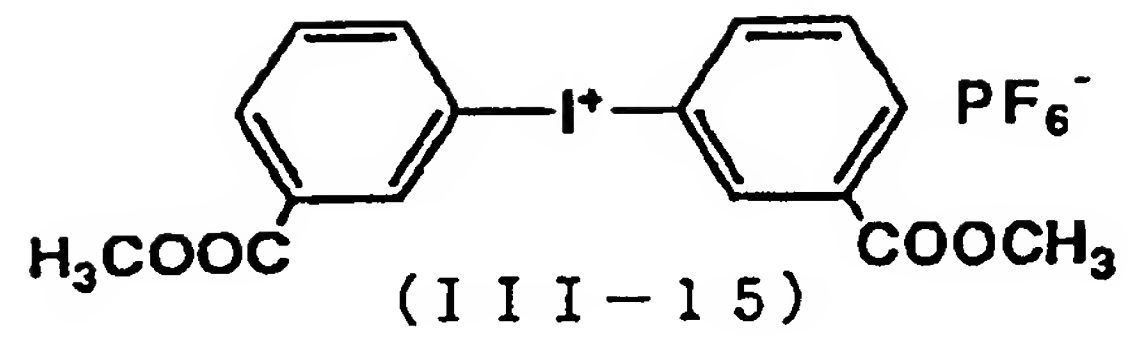


【0035】

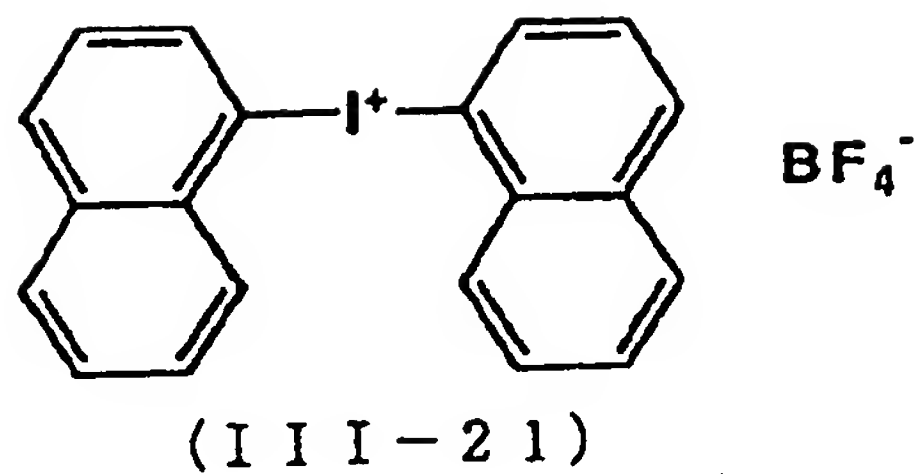
40 【化12】

20

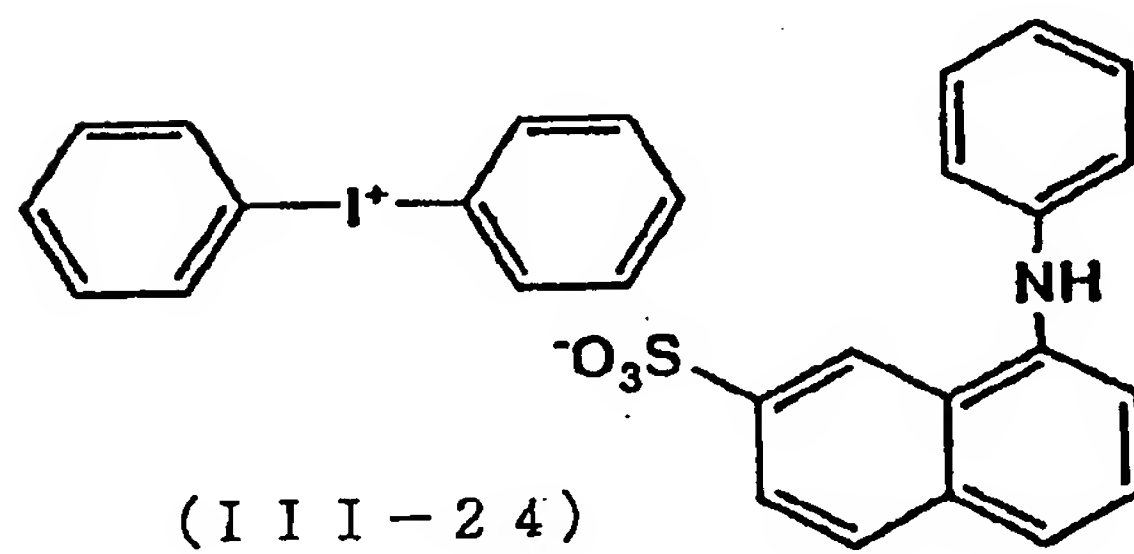
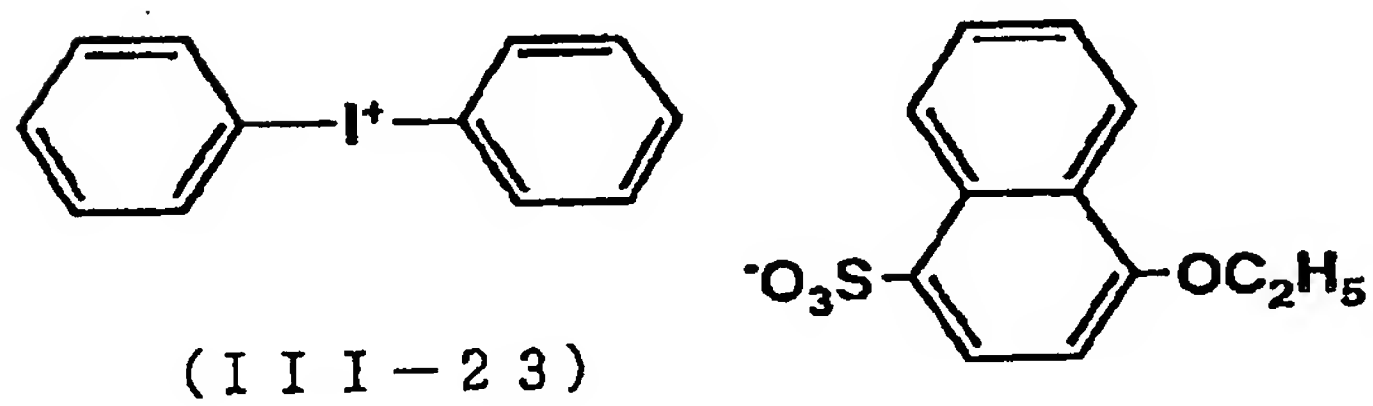
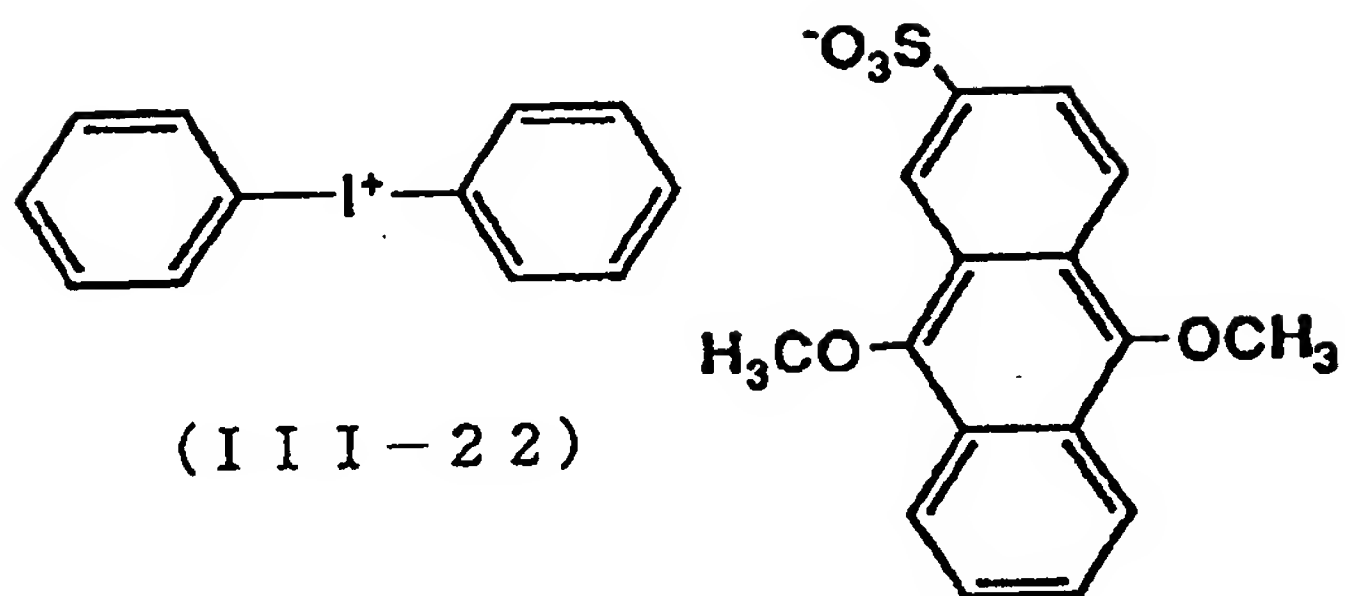




25



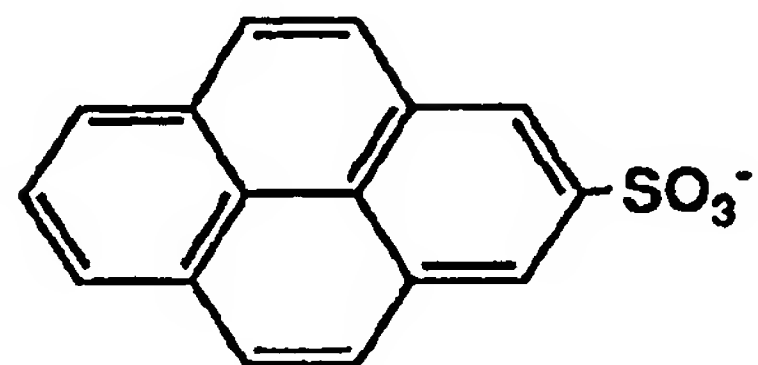
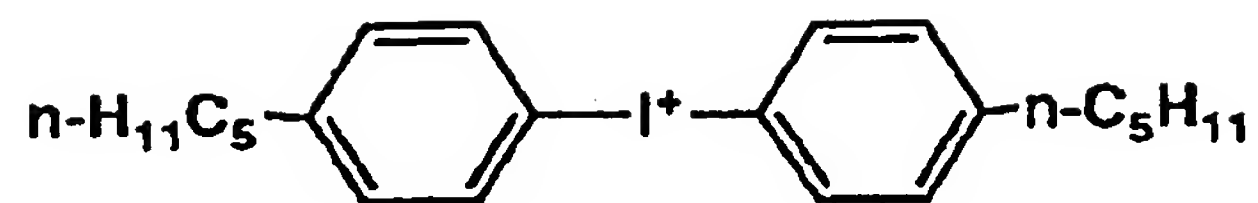
26



【0038】

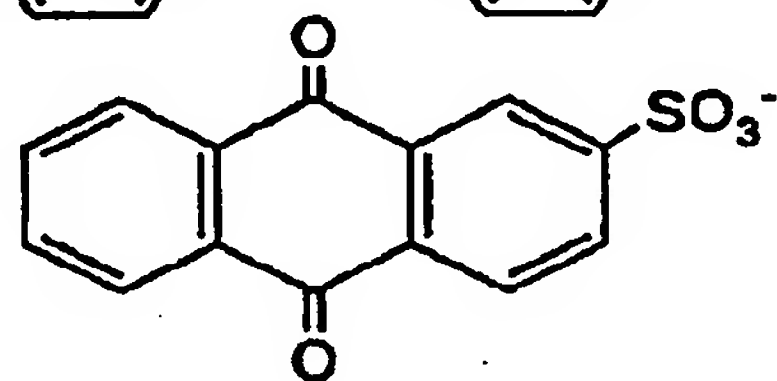
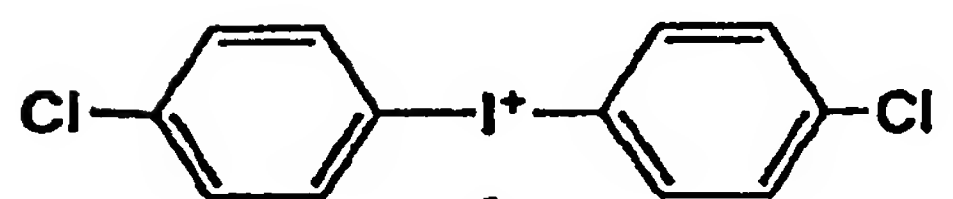
【化15】

27

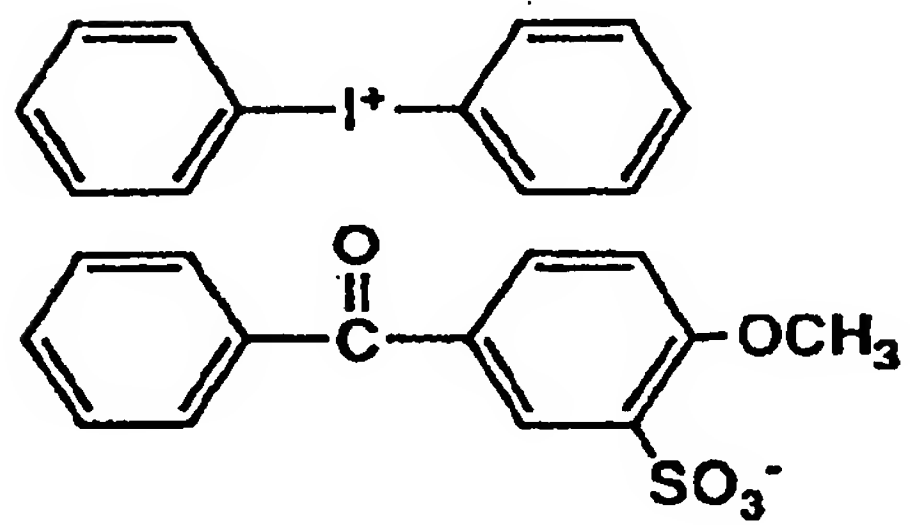


(I I I - 2 5)

28



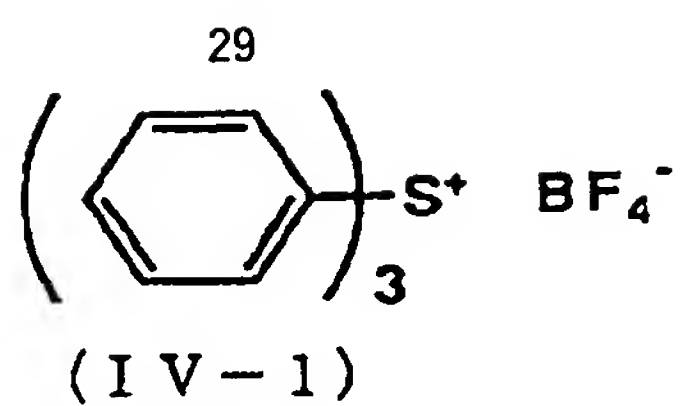
(I I I - 2 6)



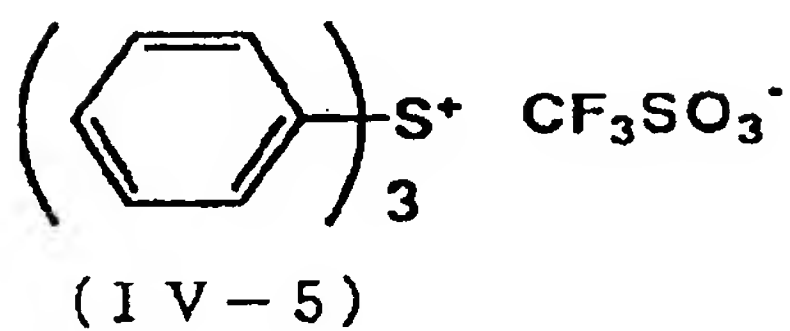
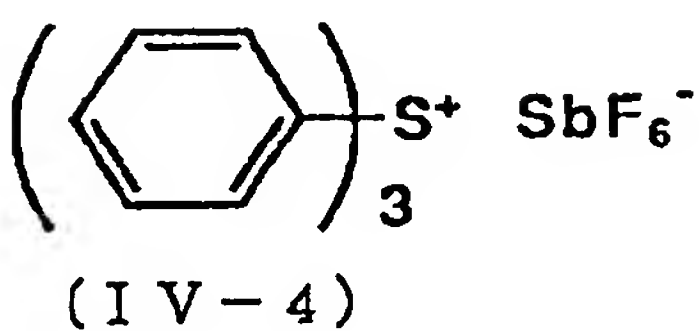
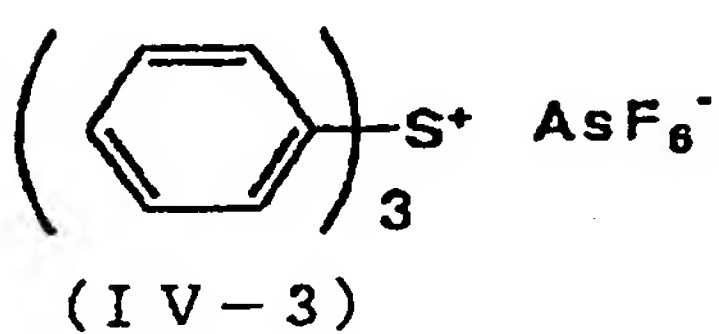
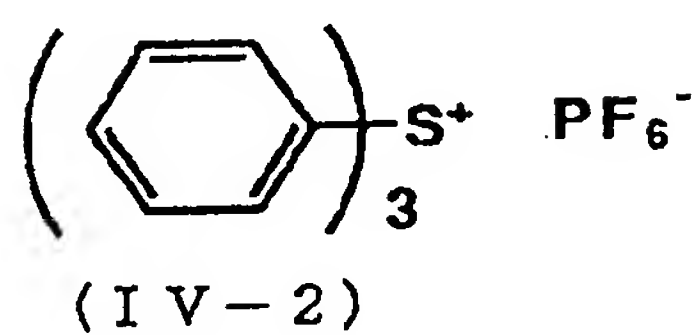
(I I I - 2 7)

【 0 0 3 9 】

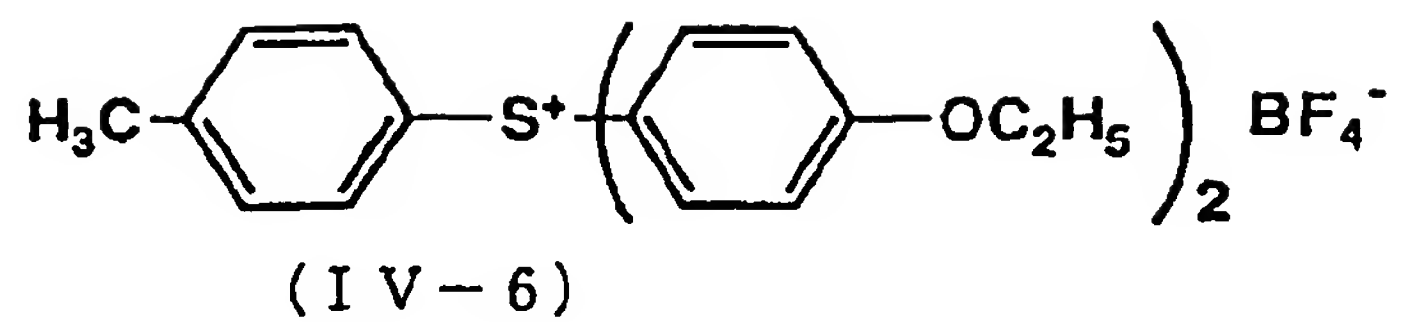
【 化 1 6 】



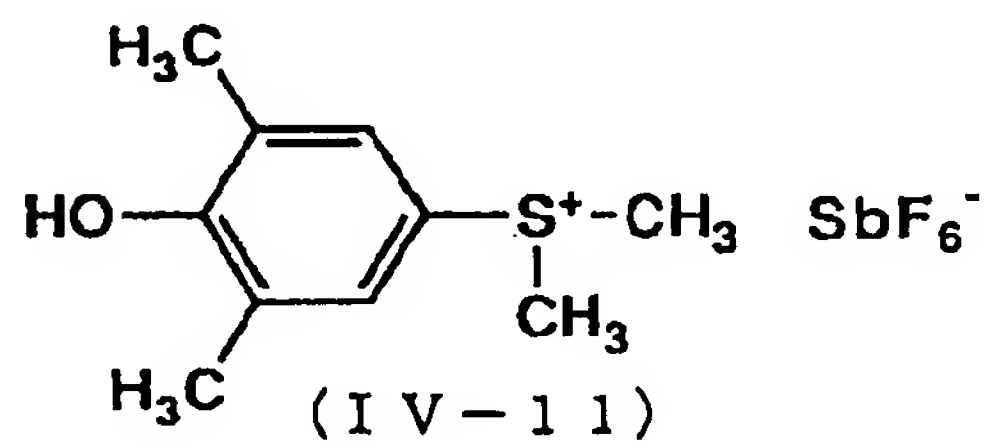
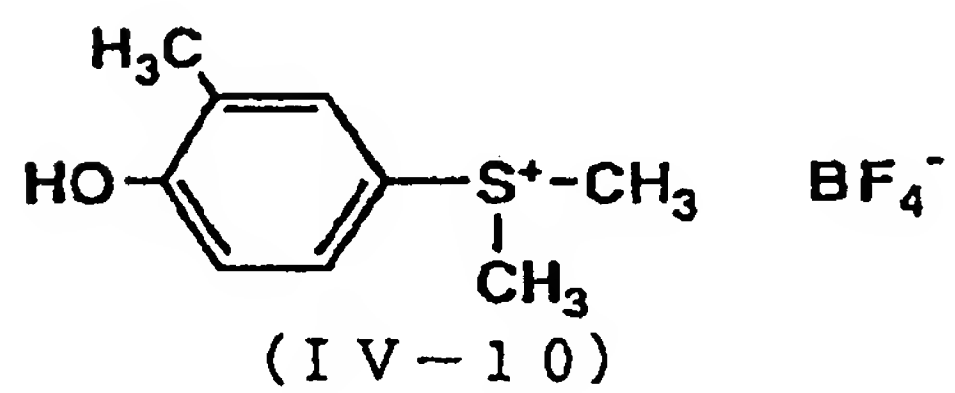
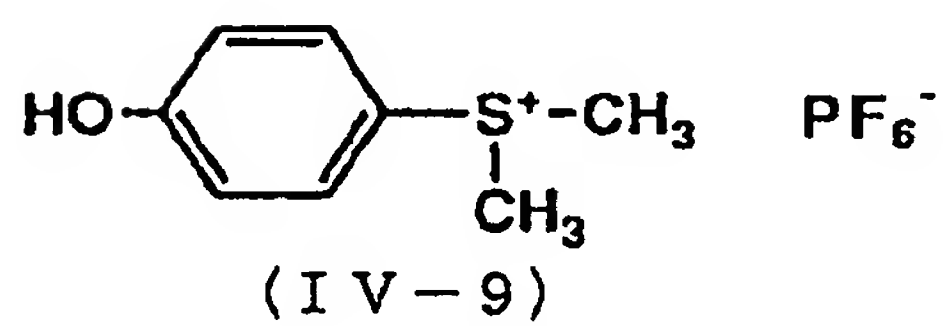
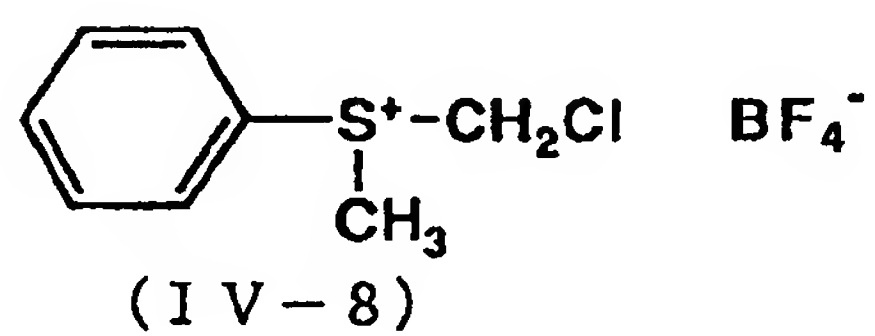
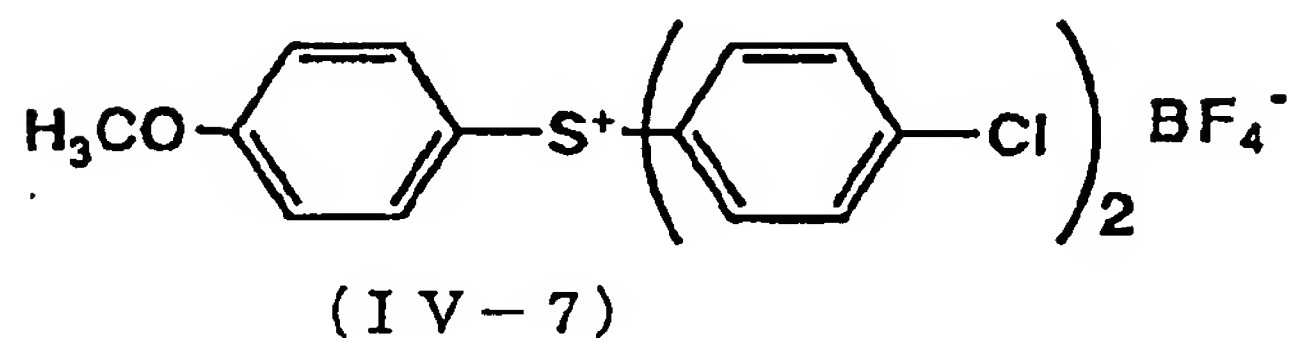
【0 0 4 0】
【化 1 7】



31

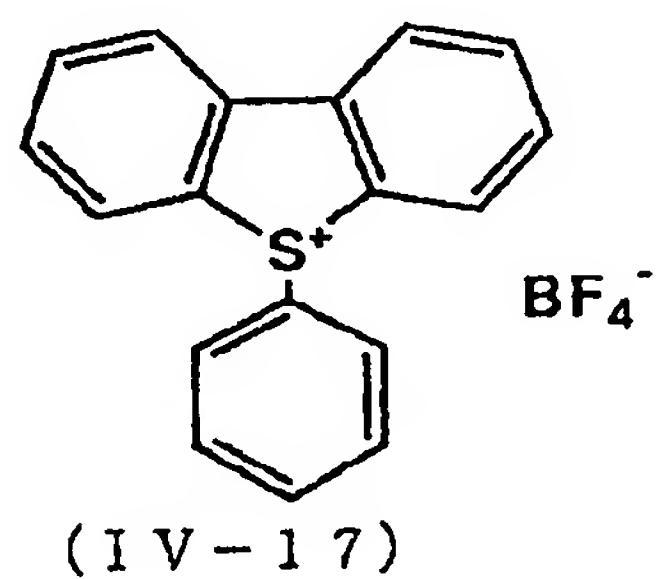
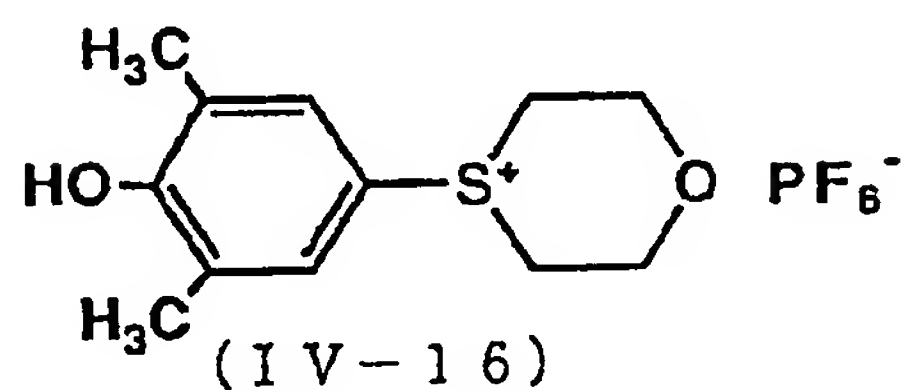
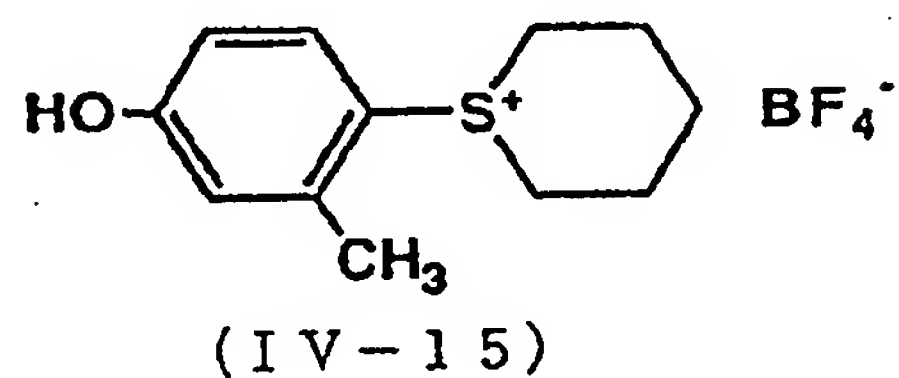
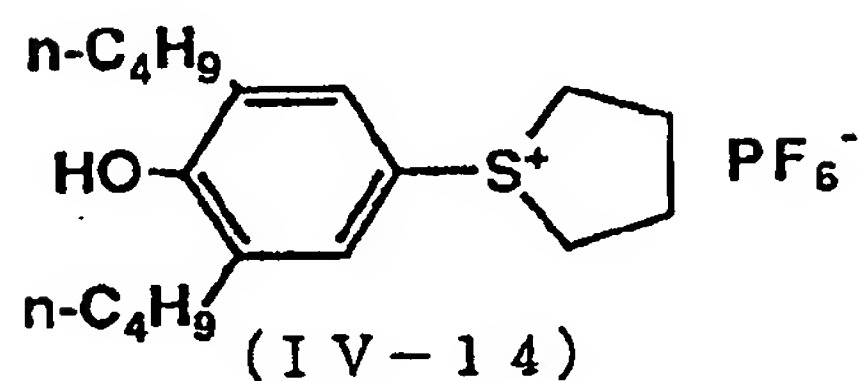
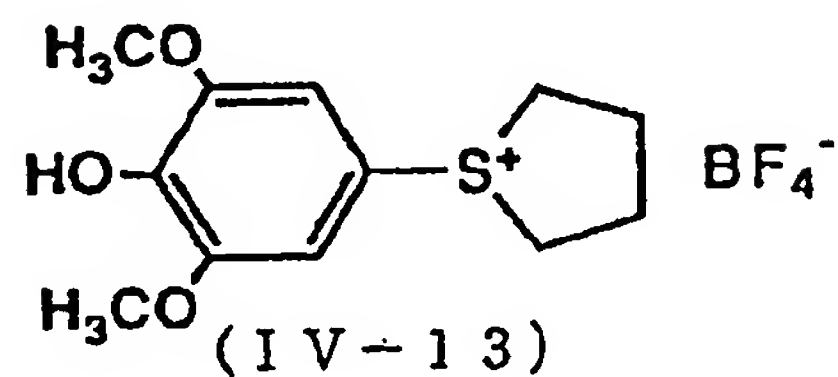
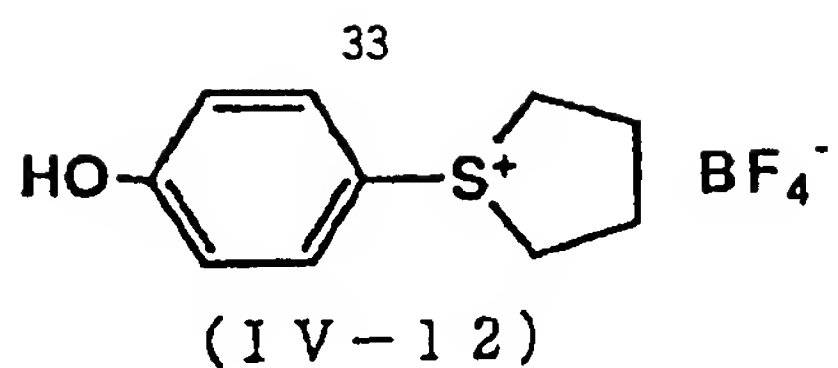


32

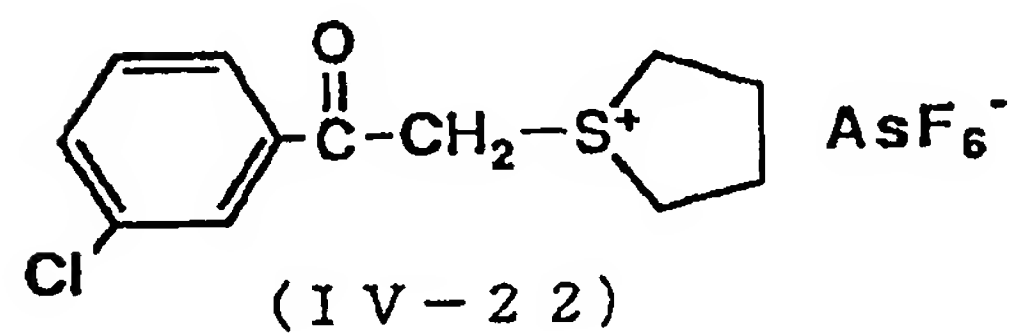
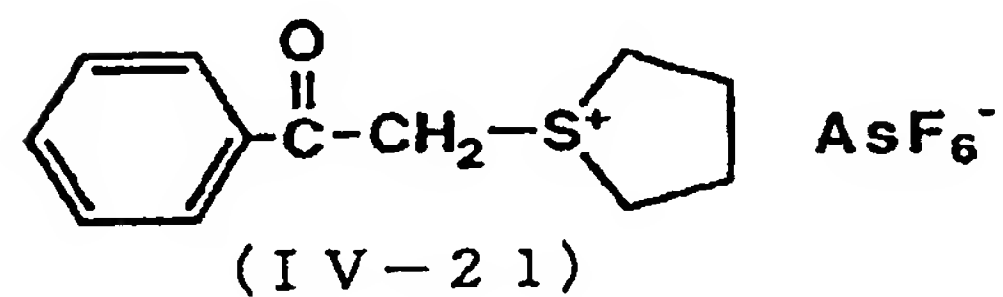
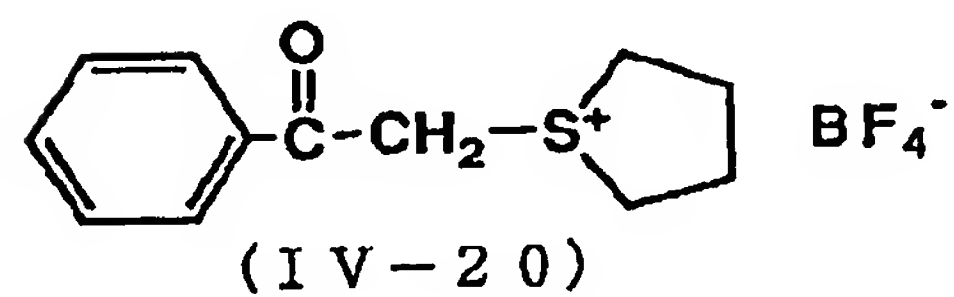
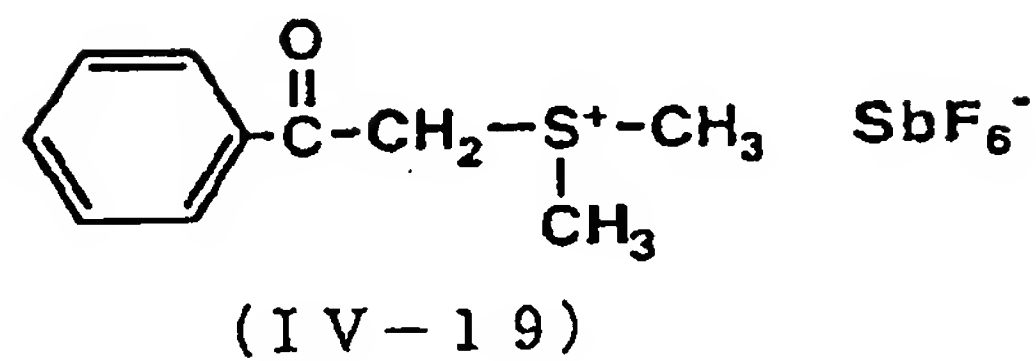
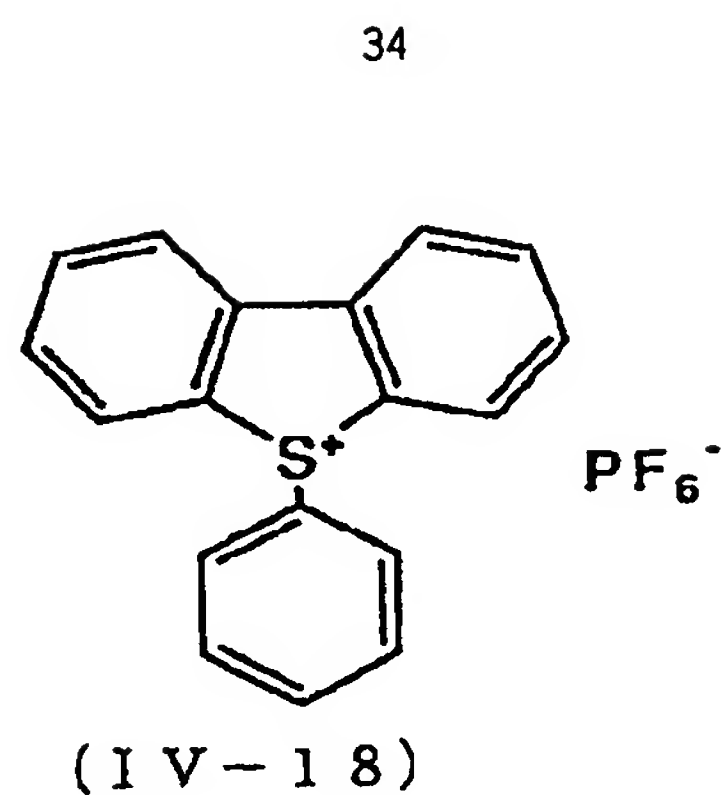


【0041】

【化18】

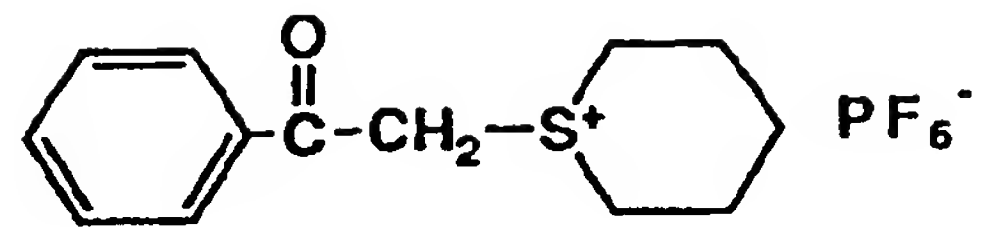


【0042】
【化19】



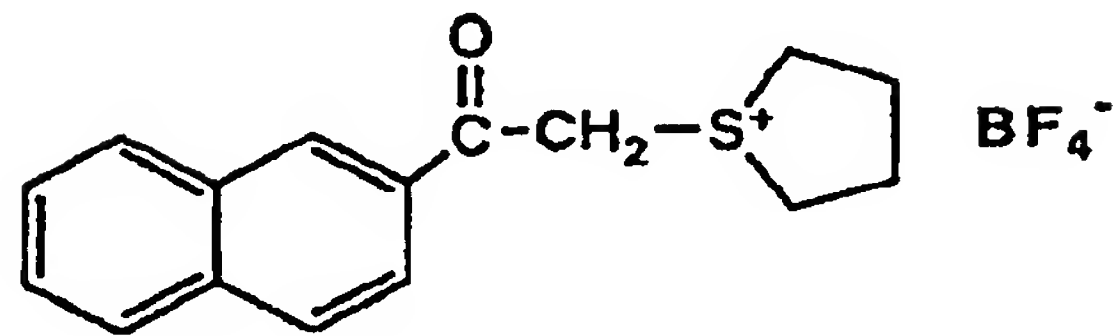
40 【0043】
【化20】

35

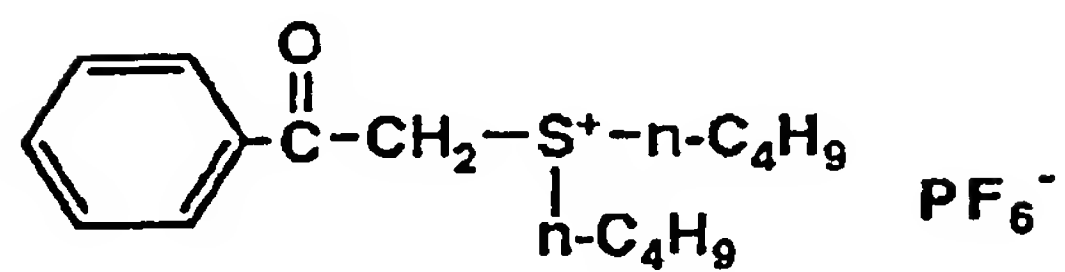


(IV-23)

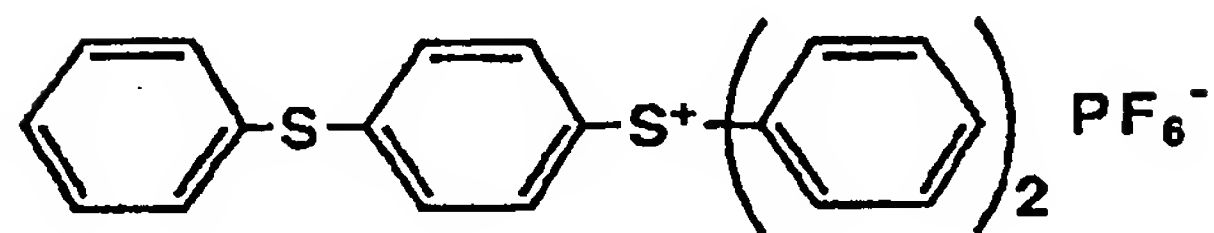
36



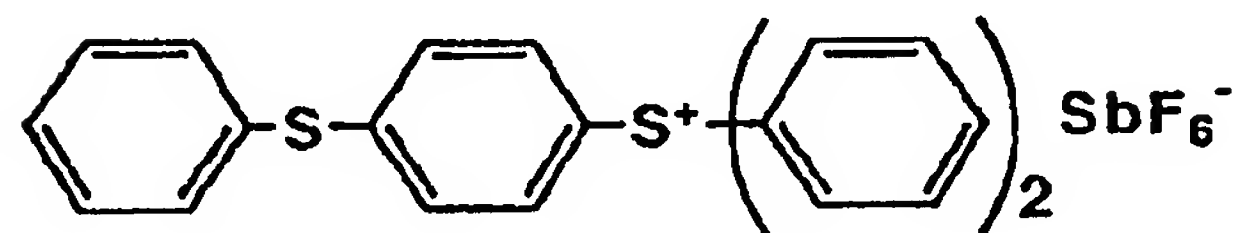
(IV-24)



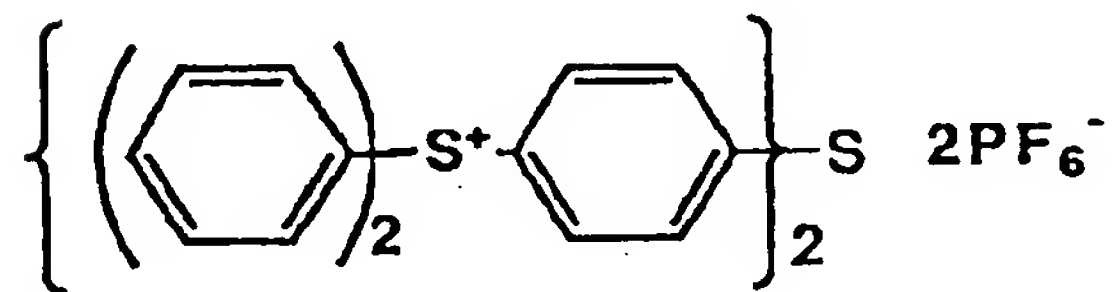
(IV-25)



(IV-26)



(IV-27)

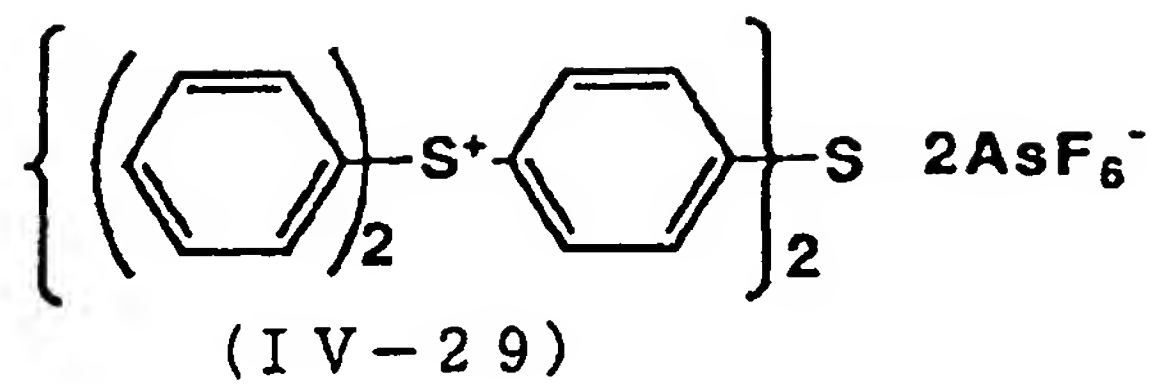


(IV-28)

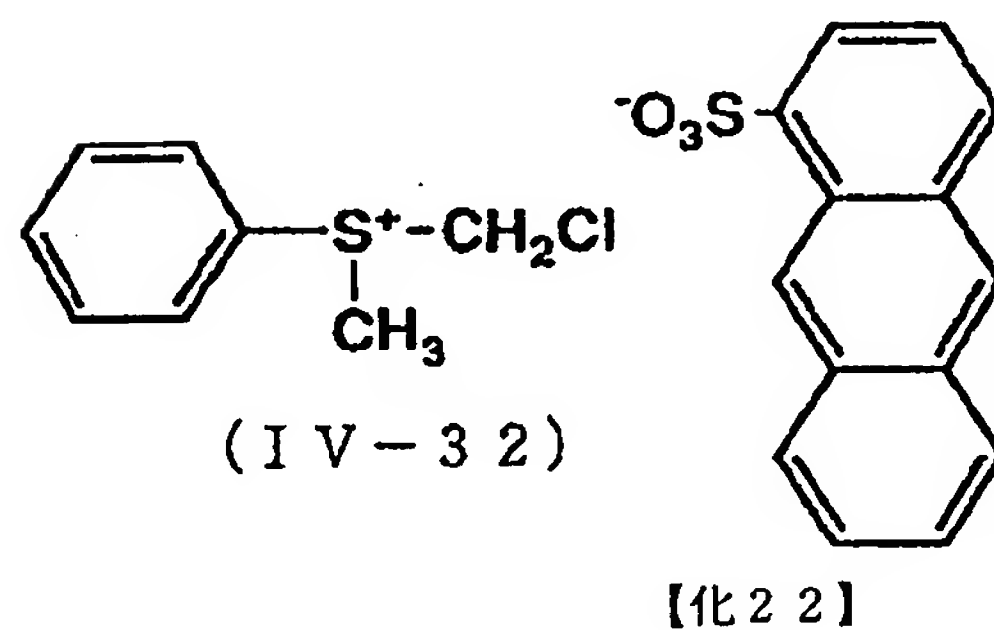
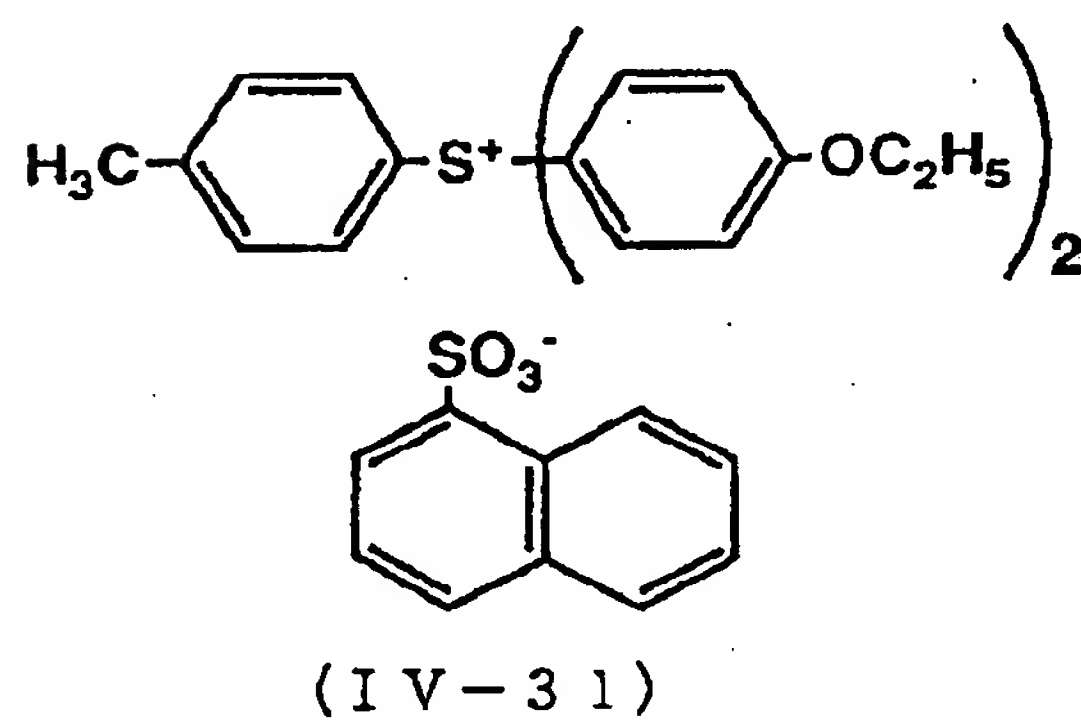
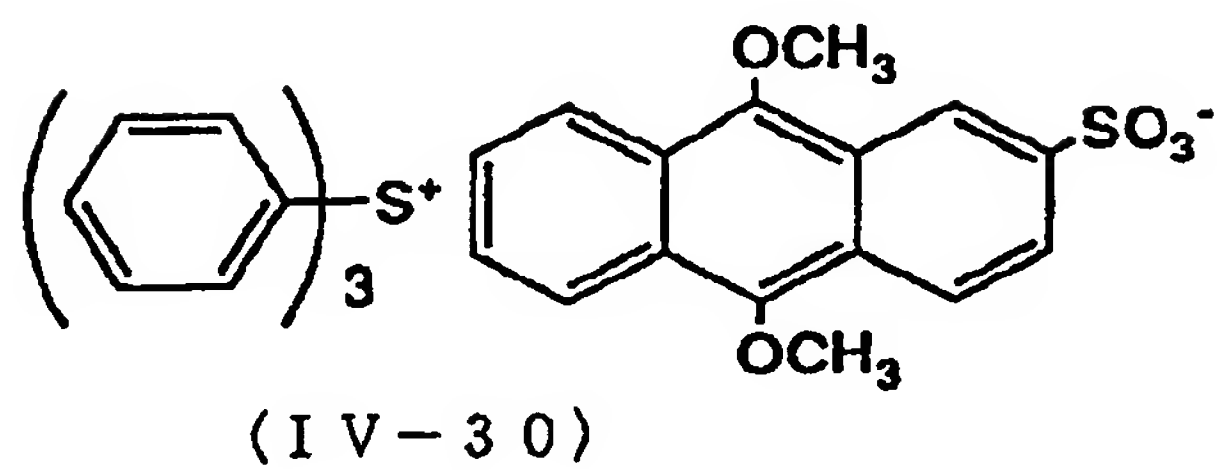
【0044】

【化21】

37

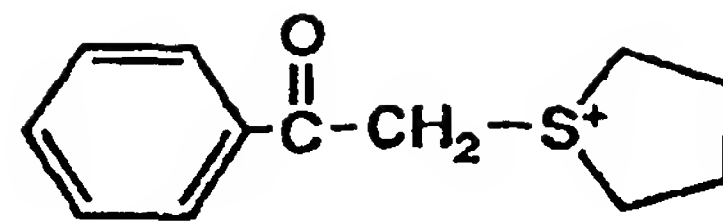


38



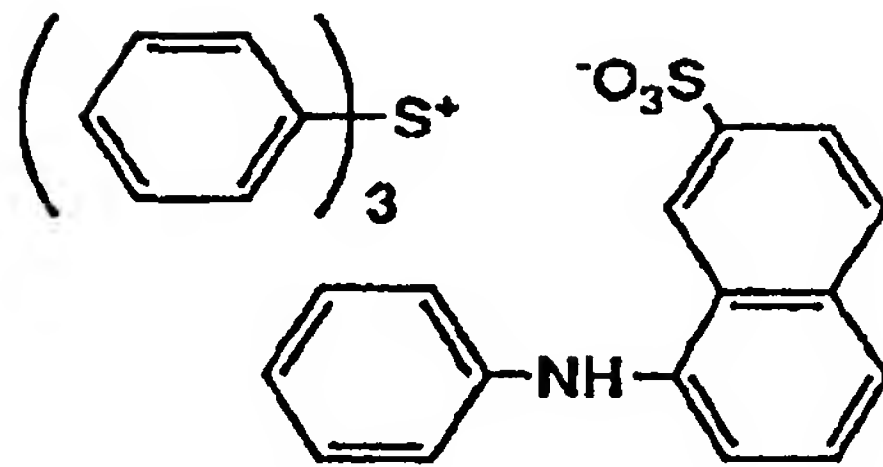
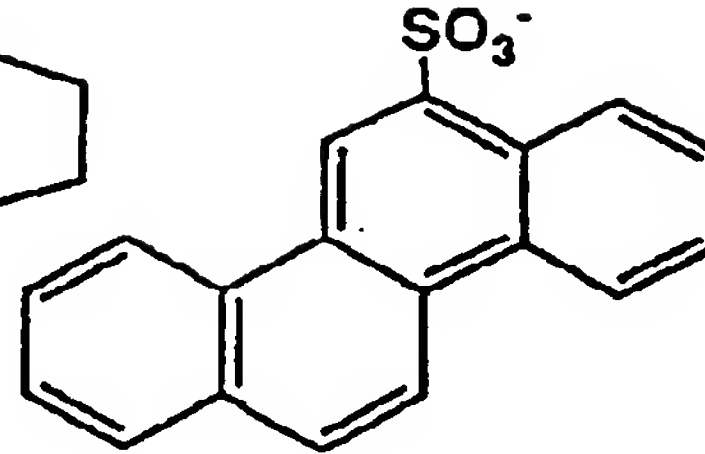
【0045】

39



(IV-33)

40



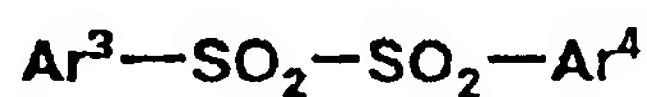
(IV-34)

【0046】一般式 (III)、(IV) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

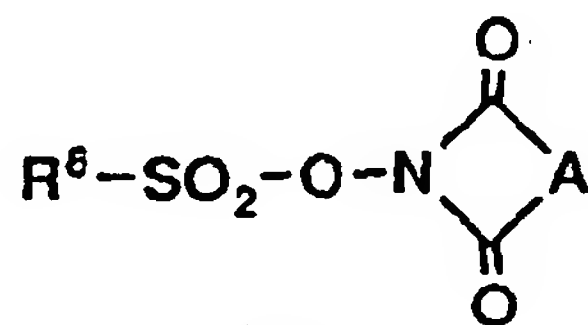
【0047】(3) 下記一般式 (V) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (VI) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0048】

【化23】



(V)



(VI)

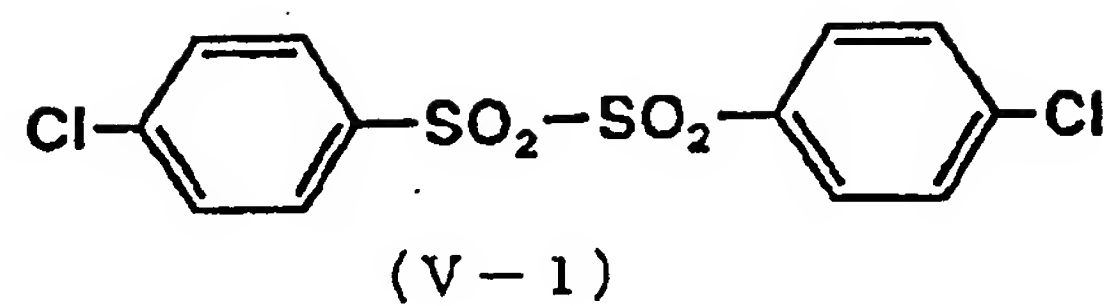
【0049】式中Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニル基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0050】

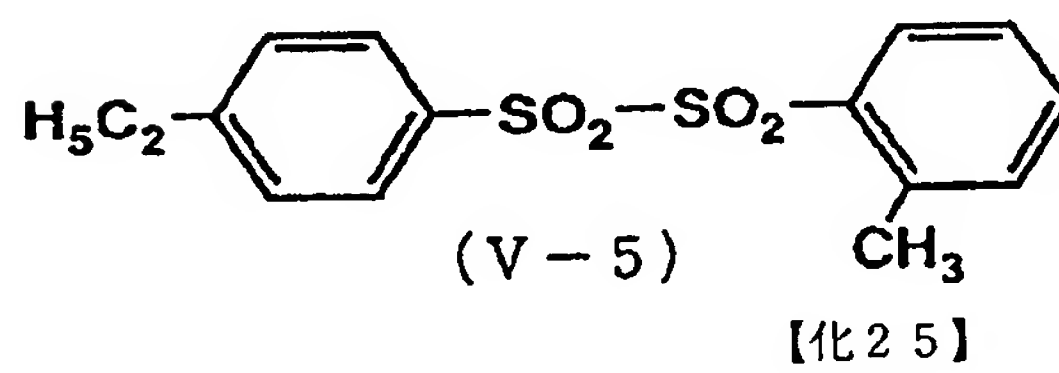
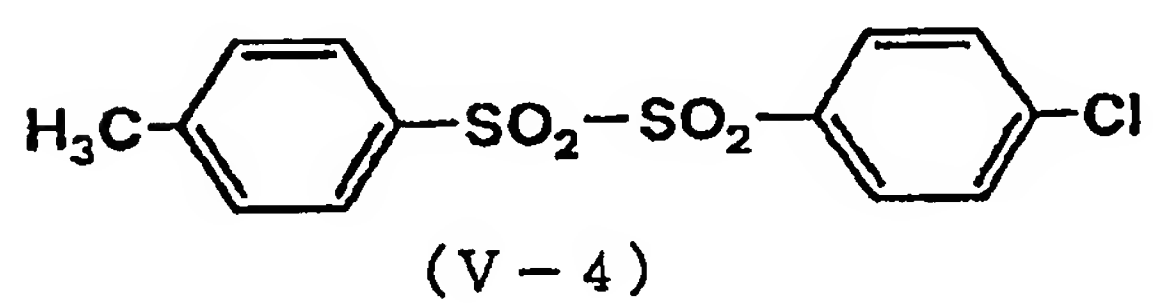
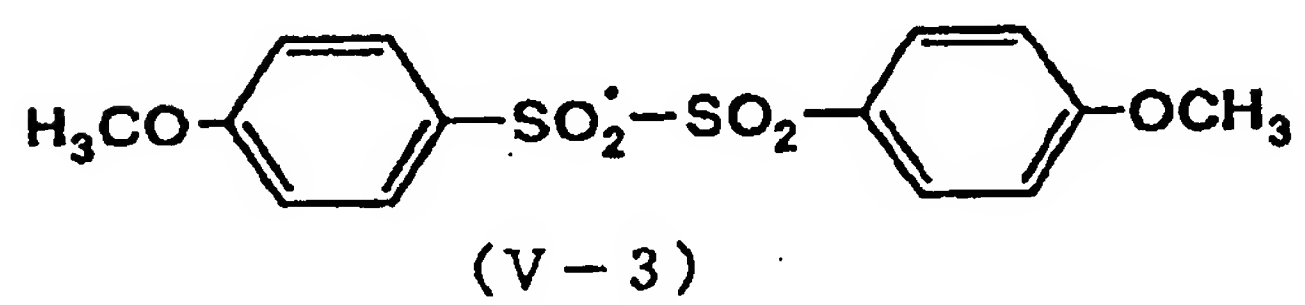
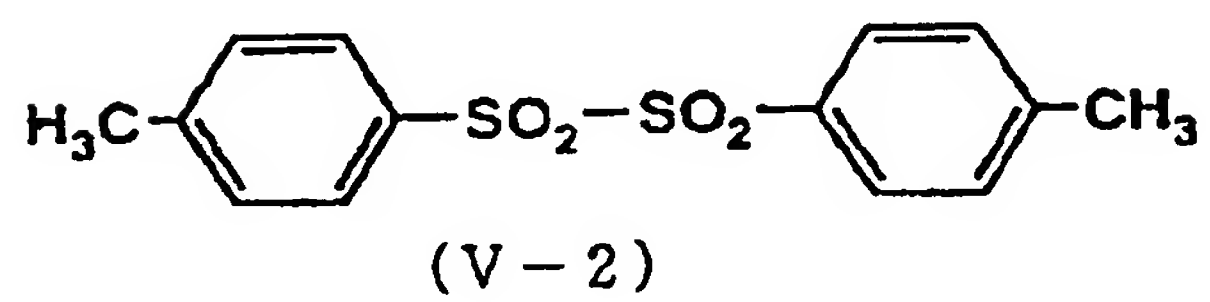
【化24】

30

41

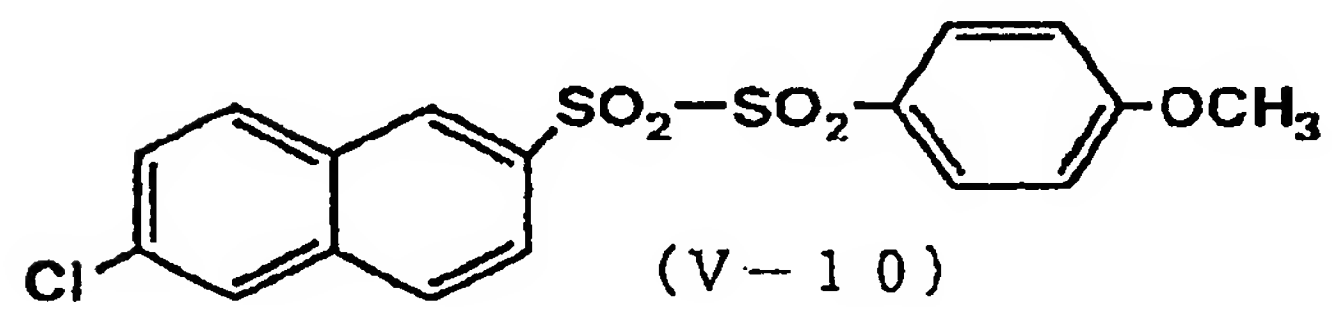
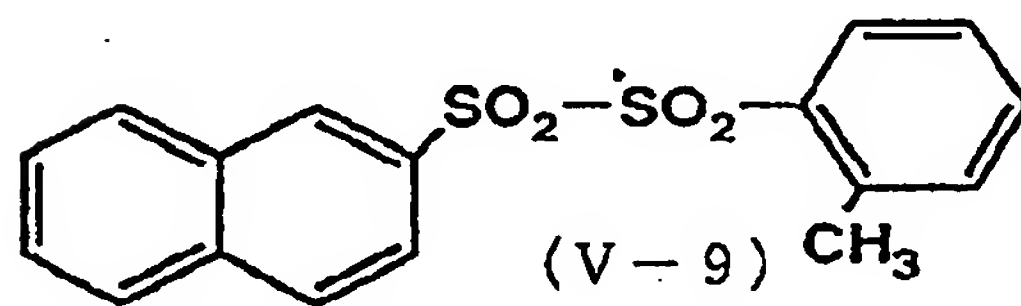
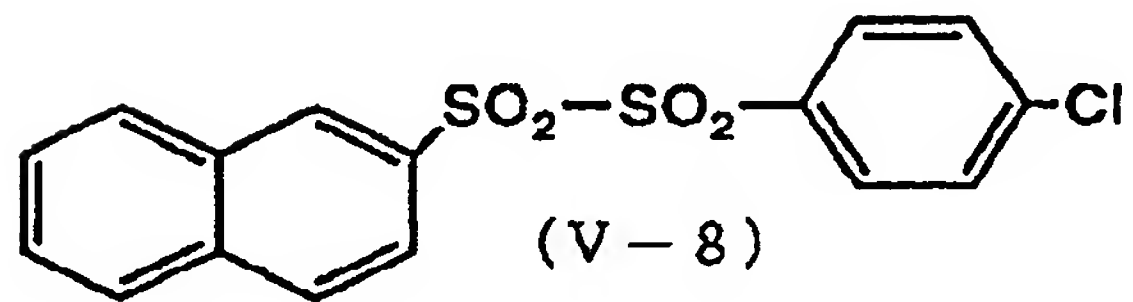
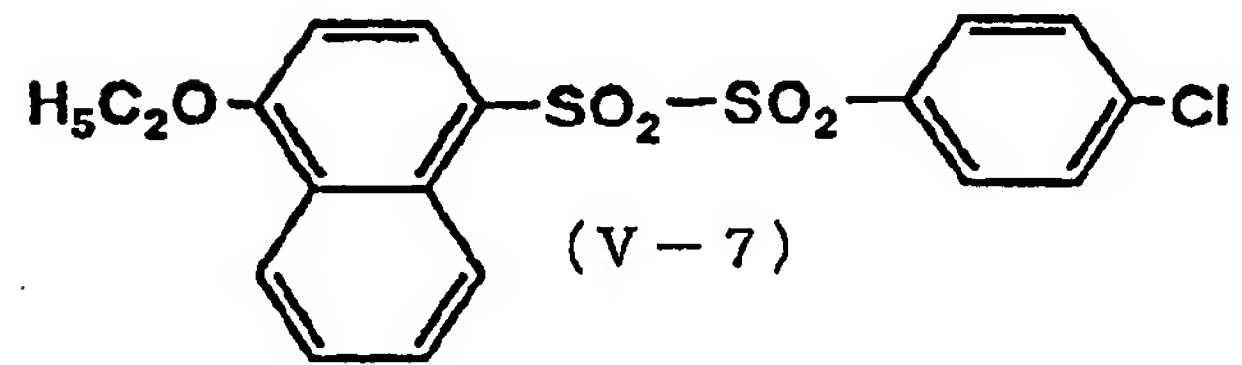
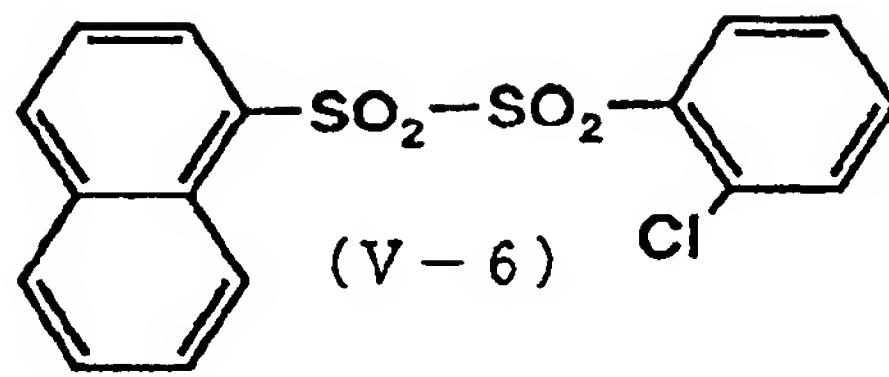


42



【0051】

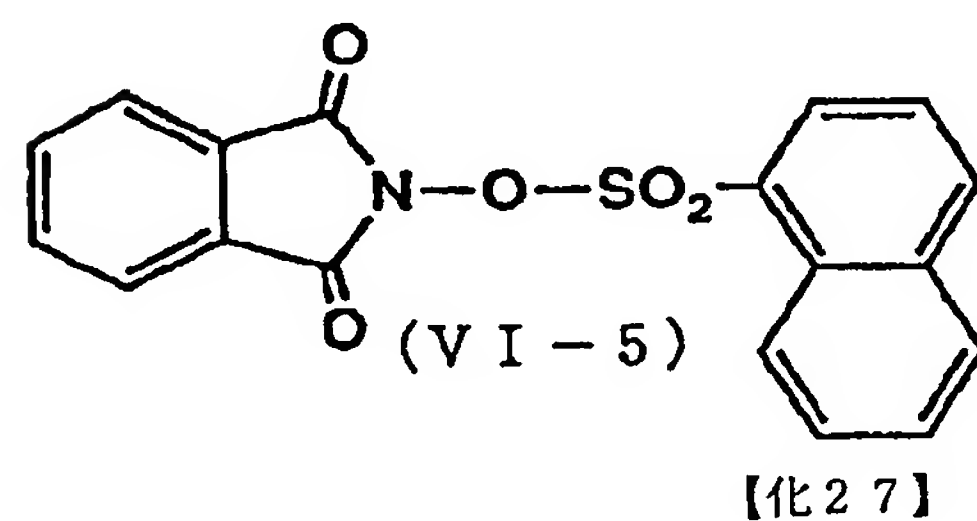
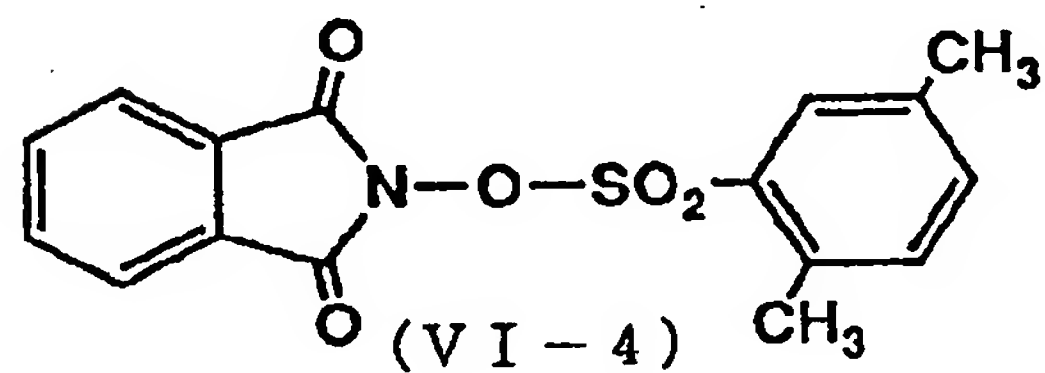
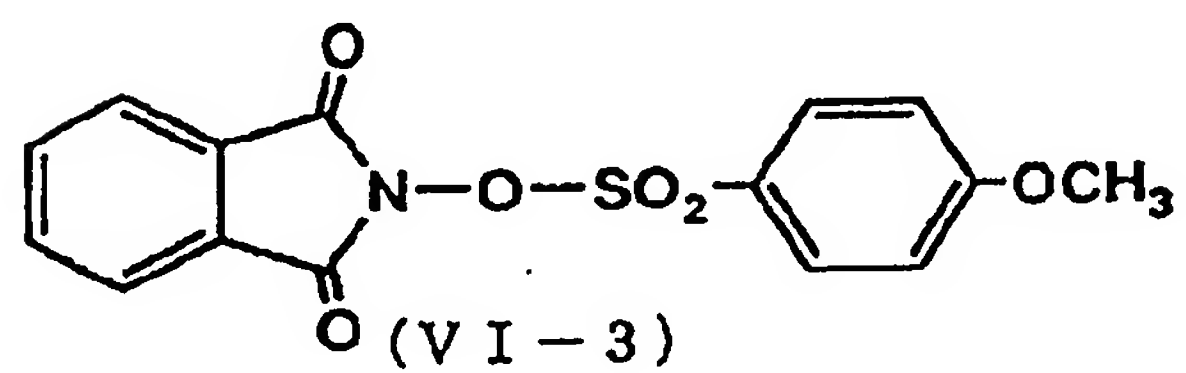
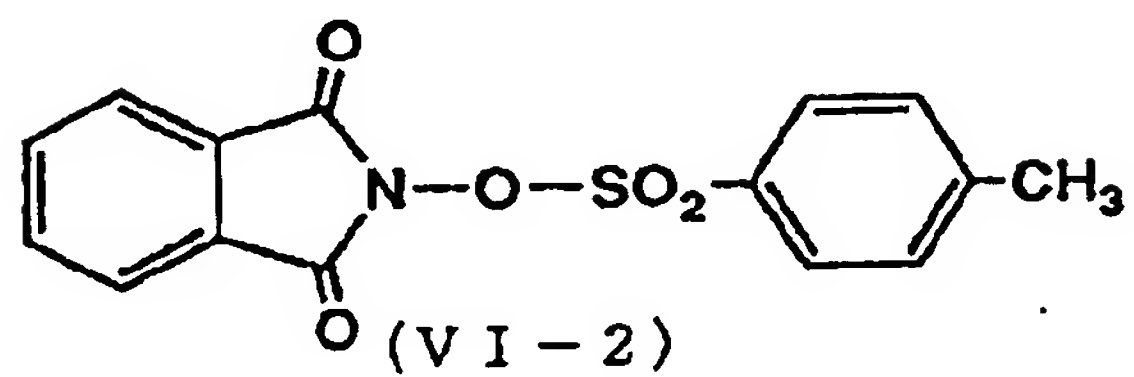
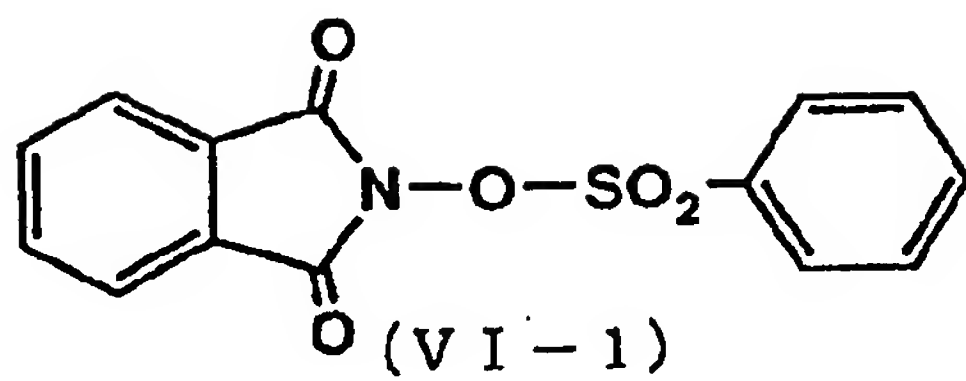
【化25】



【0052】

【化26】

45

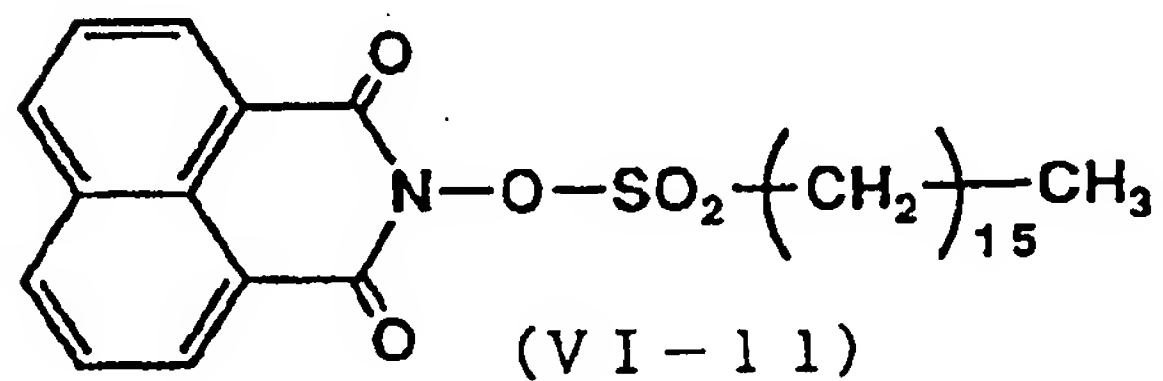
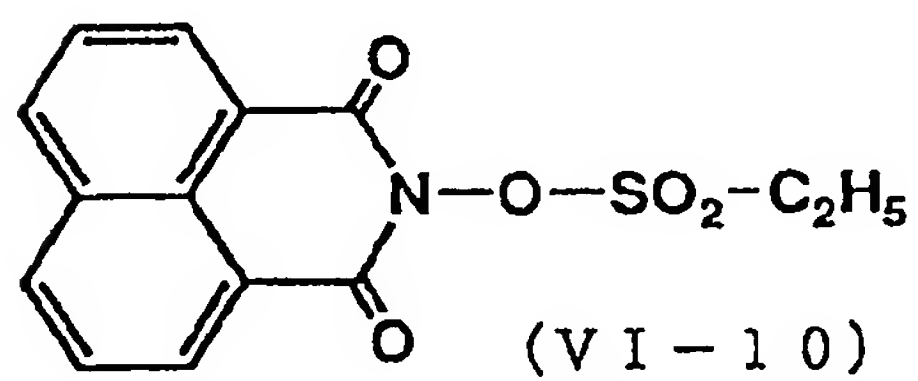
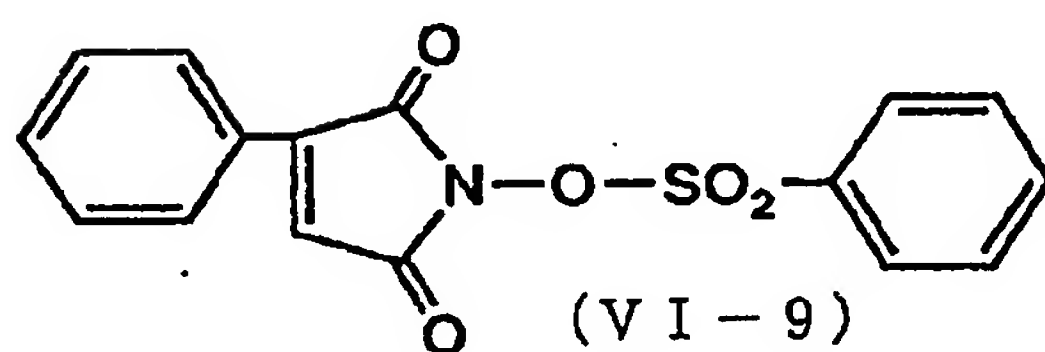
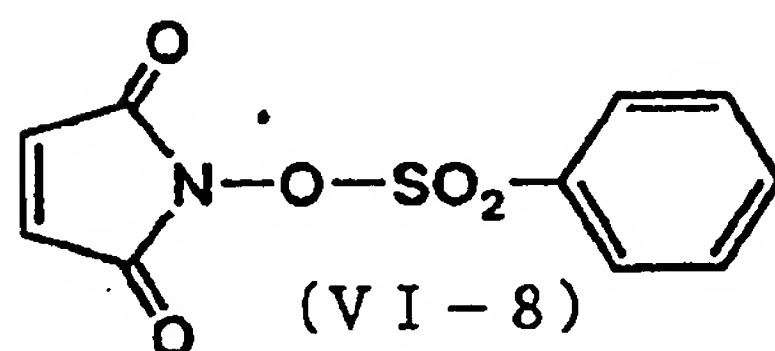
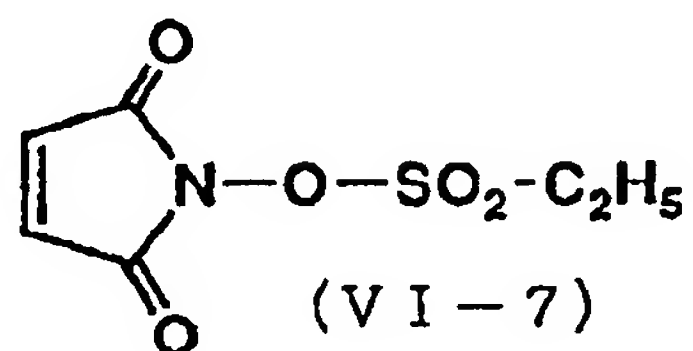
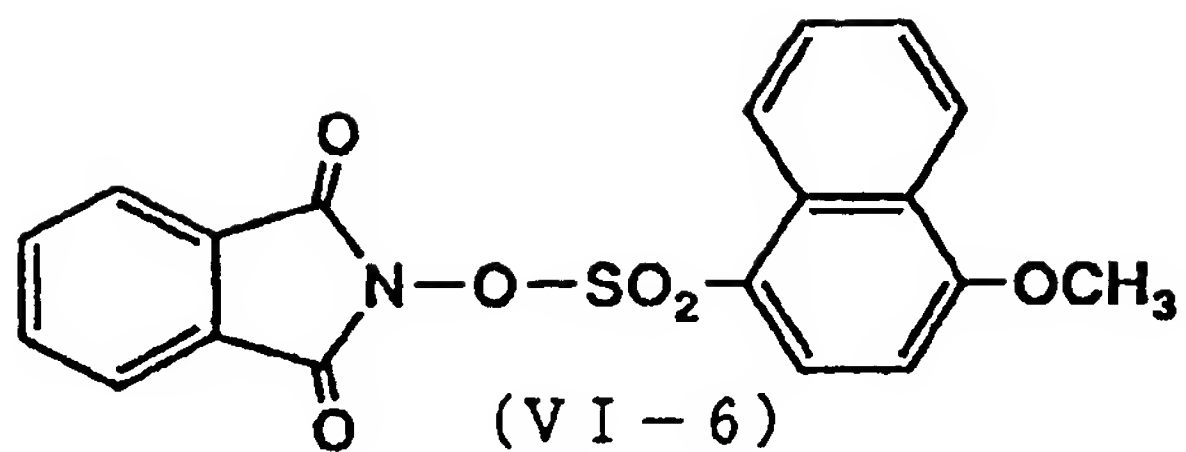


【0053】

【化27】

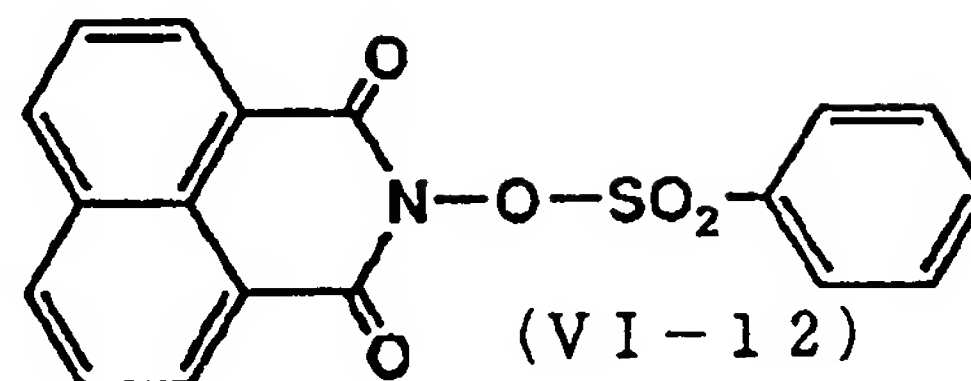
46

47



【0054】
【化28】

48



49

【0055】これらの、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～20重量%の範囲で使用される。

【0056】本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、増感剤などを含有させることができる。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等を挙げることができる。

【0057】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。また、上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。

【0058】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0059】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添

50

加して使用することもできる。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0060】

【実施例】

【合成例1】 1-アダマンタンメチルベンゾエート（a-1）の合成

1-アダマンタンメタノール16.7g (0.100mol)、安息香酸12.3g (0.100mol) を塩化メチレン120mlに溶解し、これに4-ジメチルアミノピリジン1.3g (0.011mol) を添加した。さらに、ジシクロヘキシルカルボジイミド22.7g (0.110mol) の塩化メチレン50ml溶液を室温下、攪拌しながら30分間かけて添加した。その後、更に3時間攪拌を続けた。析出した白色固体（ジシクロヘキシルウレア）を濾別し、濾液を濃縮後、カラムクロマトにて精製した（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=4/1）。生成した白色粉末をメタノール水にて再結晶し、白色結晶20.5gを得た。NMRによりこの白色結晶が1-アダマンタンメチルベンゾエートであることを確認した（収率76%）。

【0061】【合成例2】 1, 2, 4-トリス（アダマンタンメチル）ベンゾエート（a-4）の合成

1-アダマンタンメタノール25.1g (0.15mol)、トリメリット酸10.5g (0.050mol) を塩化メチレン120mlに溶解し、これに4-ジメチルアミノピリジン2.0g (0.017mol) を添加した。さらに、ジシクロヘキシルカルボジイミド34.1g (0.0165mol) の塩化メチレン70ml溶液を室温下、攪拌しながら30分間かけて添加した。その後、更に3時間攪拌を続けた。析出した白色固体（ジシクロヘキシルウレア）を濾別し、濾液を濃縮後、カラムクロマトにて精製した（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=4/1）。生成した白色粉末をメタノール水にて再結晶し、白色結晶23.9gを得た。NMRによりこの白色結晶が1, 2, 4-トリス（アダマンタンメチル）ベンゾエートであることを確認した（収率73%）。

【0062】【合成例3】 1, 2, 4, 5-テトラキス（アダマンタンメチル）ベンゾエート（a-6）の合成

1-アダマンタンメタノール25.1g (0.16mol)、無水ピロメリット酸8.7g (0.040mol) を塩化メチレン120mlに溶解し、これに4-ジメチルアミノピリジン2.0g (0.017mol) を添加した。さらに、ジシクロヘキシルカルボジイミド34.1g (0.0165mol) の塩化メチレン70ml溶液を室温下、攪拌しながら30分間かけて添加した。その後、更に3時間攪拌を続けた。析出した白色固体（ジシクロヘキシルウレア）を濾別し、濾液を濃縮後、カラムクロマトにて精製した（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=4/1）。生成した白色粉末をメタノール水にて再結晶し、白色結晶23.7gを得た。NMR

51

によりこの白色結晶が1, 2, 4, 5-テトラキス(アダマンタンメチル)ベンゾエートであることを確認した(収率70%)。

【0063】〔合成例4〕 p-(1-アダマンタンメチル)トルエンスルホネート(a-12)の合成
1-アダマンタンメタノール16.7g (0.100mol)、p-トルエンスルホン酸19.0g (0.100mol)を塩化メチレン120mlに溶解し、これに4-ジメチルアミノピリジン1.3g (0.011mol)を添加した。さらに、ジシクロヘキシルカルボジイミド22.7g (0.110mol)の塩化メチレン50ml溶液を室温下、攪拌しながら30分間かけて添加した。その後、更に3時間攪拌を続けた。析出した白色固体(ジシクロヘキシルウレア)を濾別し、濾液を濃縮後、カラムクロマトにて精製した(充填剤:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=4/1)。生成した白色粉末をメタノール-水にて再結晶し、白色結晶24.0gを得た。NMRによりこの白色結晶がp-(1-アダマンタンメチル)トルエンスルホネートであることを確認した(収率75%)。

【0064】実施例1~10
合成例1~4で示した本発明の化合物を用いレジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0065】比較例1, 2
米国特許第4,491,628号明細書に記載された方法に従って、t-ブトキシカルボニルオキシスチレンポリマーとt-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンポリマーを合成し、2成分系ポジ型レジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

52

【0066】比較例3, 4, 5

欧州特許第249,139号明細書に記載されている化合物ジ-*t*-ブチルテレフタレート、4-*t*-ブトキシ-p-ビフェニル及び*t*-ブチルアダマンタン-1-カルボキシレートと溶解阻止剤として3成分系ポジ型レジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0067】表1において使用している略号は、以下の内容を表す。

【0068】＜ポリマー＞

10 NOV	m/p=45/55ノック (重量平均分子量6,000)
PVP	p-ヒドロキシスチレンポリマー (重量平均分子量9,600)
TBOCS	t-ブトキシカルボニルオキシスチレンポリマー (数平均分子量21,600)
TBAMS	t-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンポリマー (数平均分子量46,900)
【0069】＜光酸発生剤＞	
TPSFA	光酸発生剤の例中の(IV-3)
TPSFS	〃 (IV-5)
DPIFP	〃 (III-2)
20 DMDS	〃 (V-3)
PIMS	〃 (VI-1)

【0070】＜溶解阻止剤＞

DTBTP	ジ- <i>t</i> -ブチルテレフタレート
TBPBP	4- <i>t</i> -ブトキシ-p-ビフェニル
TBAC	t-ブチルアダマンタン-1-カルボキシレート

【0071】

【表1】

表1：溶液の処方

	アルカリ 可溶性樹脂	光酸発生剤	溶解阻止剤	溶剤 (シグマライム)
実施例1	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-1) 0.8g	6g
実施例2	NOV 1.5g	TPSFS 0.1g	(a-1) 0.8g	6g
実施例3	NOV 1.5g	DPIFP 0.1g	(a-1) 0.8g	6g
実施例4	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-4) 0.8g	6g
実施例5	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-6) 0.8g	6g
実施例6	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-12)0.8g	6g
実施例7	PVP 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-1) 0.8g	6g
実施例8	PVP 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-4) 0.8g	6g
実施例9	PVP 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-6) 0.8g	6g
実施例10	PVP 1.5g	TPSFA 0.1g	(a-12)0.8g	6g
実施例11	NOV 1.5g	DMDS 0.1g	(a-6) 0.8g	6g
実施例12	NOV 1.5g	PIMS 0.8g	(a-6) 0.8g	6g
	バインダー	光酸発生剤	溶解阻止剤	溶剤 (シグマライム)
比較例1	TBOCS 1.0g	TPSFA 0.2g	—	5g
比較例2	TBAMS 1.0g	TPSFA 0.2g	—	5g
比較例3	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	DIBTP 0.8g	6g
比較例4	NOV 1.5g	TPSFA 0.1g	TBPBP 0.8g	6g
比較例5	NOV 1.0g	TPSFA 0.1g	TBAC 0.8g	6g

【0072】〔感光性組成物の調製と評価〕表1に示すように各素材を混合し、 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、 3000rpm の回転数のスピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、 90°C 60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。このレジスト膜に、テストパターンマスクを介した 254nm の遠紫外光によって露光を行った。露光後 110°C の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液で60秒間

浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストのプロファイルを評価した。その結果を表2に示す。

【0073】感度は $0.70\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、比較例1の感度の相対値で示した。膜収縮は露光部の露光前後の膜厚の比の百分率で表した。解像力は $0.70\mu\text{m}$ のマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。

【0074】

【表2】

表2：評価結果

	相対感度	膜収縮 (%)	解像力 (μm)	レジストパターン のプロファイル
実施例 1	1.3	2	0.42	良好
2	1.3	2	0.42	良好
3	1.2	3	0.45	良好
4	1.4	2	0.45	良好
5	1.4	3	0.45	良好
6	1.5	3	0.42	良好
7	1.2	2	0.45	良好
8	1.3	2	0.45	良好
9	1.3	3	0.42	良好
10	1.4	2	0.45	良好
11	1.2	3	0.42	良好
12	1.3	2	0.42	良好
比較例 1	1.0	10	0.52	丸味あり
2	0.9	11	0.50	丸味あり
3	1.1	11	0.50	丸味あり
4	1.1	11	0.50	丸味あり
5	1.1	11	0.52	丸味あり

【0075】表2の結果から本発明のレジストは、露光後のベークによる膜収縮も少なく、良好なプロファイルと高い解像力を有していることがわかる。

【0076】

*【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、露光後のベークによる膜収縮が少なく、良好なプロファイルと高解像力を有する。

*

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 俊一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 小久保 忠嘉
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内